

SO1, 001  
(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2003年9月12日 (12.09.2003)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/074012 A1

(51) 国際特許分類7: A61K 7/02, 7/00, 7/48, C09C 3/06

(21) 国際出願番号: PCT/JP03/02712

(22) 国際出願日: 2003年3月7日 (07.03.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2002-62653 2002年3月7日 (07.03.2002) JP  
特願2002-62748 2002年3月7日 (07.03.2002) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会社資生堂 (SHISEIDO CO., LTD.) [JP/JP]; 〒104-8010 東京都中央区銀座7丁目5番5号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

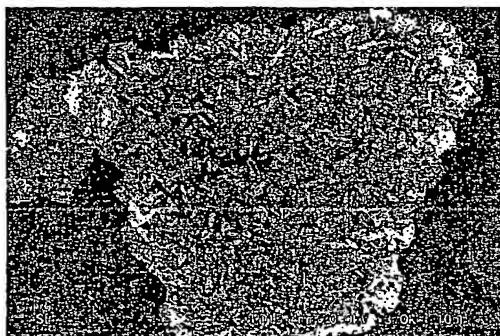
(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 小川 克基 (OGAWA,Katsuki) [JP/JP]; 〒224-8558 神奈川県横浜市都筑区早渕2丁目2番1号 株式会社資生堂リサーチセンター(新横浜)内 Kanagawa (JP). 城市 京子 (JOICHI,Kyoko) [JP/JP]; 〒224-8558 神奈川県横浜市都筑区早渕2丁目2番1号 株式会社資生堂リサーチセンター(新横浜)内 Kanagawa (JP). 宮本 剛 (MIYAMOTO,Tsuyoshi) [JP/JP]; 〒224-8558 神奈川県横浜市都筑区早渕2丁目2番1号 株式会社資生堂リサーチセンター(新横浜)内 Kanagawa (JP). 金丸 哲也 (KANEMARU,Tetsuya) [JP/JP]; 〒224-8558 神奈川県横浜市都筑区早渕2丁目2番1号 株式会社資生堂リサーチセンター(新横浜)内 Kanagawa (JP). 八木 克彦 (YAGI,Katsuhiko) [JP/JP]; 〒224-8558 神奈川県横浜市都筑区早渕2丁目2番1号 株式会社資生堂リサーチセンター(新横浜)内 Kanagawa (JP).

[続葉有]

(54) Title: COMPOSITE POWDER, COSMETIC CONTAINING THE SAME AND PROCESS FOR PRODUCING COMPOSITE POWDER

(54) 発明の名称: 複合粉末、それを配合した化粧料、及び複合粉末の製造方法

(A)



(57) Abstract: Composite powder that when blended in a cosmetic, ameliorates skin unevenness and color deficiency, realizes natural finish and ensures durability of finish; a cosmetic containing the same; and a process for producing the composite powder. This composite powder is characterized in that it comprises laminar substrate powder and, adhering in protruding form to a surface of the substrate powder, barium sulfate particles or zinc oxide particles.

(57) 要約: 本発明の目的は、化粧料に配合することにより肌の凹凸や色彩的な欠点を補正すると共に自然な仕上りを与え、さらに仕上がりの持続性を有する複合粉末、それを配合した化粧料、及び複合粉末の製造方法を提供することにある。前記目的を達成するため、本発明にかかる複合粉末は、薄片状基板粉末と、該基板粉末の表面に突起状に付着した硫酸バリウム粒子又は酸化亜鉛粒子と、を含むことを特徴とする。

(B)



WO 03/074012 A1

Best Available Copy



(74) 代理人: 岩橋祐司 (IWAHASHI,Yuji); 〒221-0044 神奈  
川県 横浜市 神奈川区東神奈川 1-11-8 Kanagawa  
(JP).

(81) 指定国 (国内): CN, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY,  
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,  
NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

添付公開書類:

- 國際調査報告書
- 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受  
領の際には再公開される。

2文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

## 明細書

### 複合粉末、それを配合した化粧料、及び複合粉末の製造方法

本出願は、2002年03月07日付け出願の日本国特許出願2002-62653号、2002年03月07日付け出願の日本国特許出願2002-62748号の優先権を主張しており、ここに折り込まれるものである。

#### [技術分野]

本発明は複合粉末、それを配合した化粧料、及び複合粉末の製造方法、特に肌の凹凸、色彩的な欠点の補正及び自然な仕上り、及び仕上がりの持続性の改良に関する。

#### [背景技術]

従来、素肌の毛穴や小じわなどの肌の物理的な凹凸を均一に補正する方法として、球状粉末の拡散反射によるボカシ効果が用いられてきた。

特に最近ではこのような効果を得る目的で、従来、PMMAやナイロン等の屈折率が低い球状樹脂粉末や、硫酸バリウムやアルミナ等の屈折率が1.5～2.0程度の球状無機粉末が用いられている。また、タルク、マイカ、アルミナ、硫酸バリウム等の薄片状粉末の表面上に、球状樹脂粉末を均一に複合化することにより、拡散反射特性を高めた複合粉末や、球状シリカ粒子の表面に酸化チタン層とシリカ層を設けて光の屈折率を高めることにより光拡散性を向上させ、ボカシ効果を高めた複合粉体の開発も行われている。

一方、素肌のくすみやしみ、そばかす、赤味、目の回りのくま等に例示される色彩的な欠点を補正する方法としては、主に屈折率が2.69の強い隠蔽性及び着色力がある酸化チタン顔料が用いられてきた。

また、このように色彩的な欠点を補正する方法としては、粉末の分光特性による補正が有効であることも知られている。

しかしながら、球状粉末の拡散反射によるボカシ効果では毛穴や小じわなどの肌の凹凸を補正することができ、化粧肌の均一な仕上りの観点からはやや満足されているものの、肌の色彩的な欠点について十分な補正を与えるものではない。

また、薄片状粉末の表面上に微小球状樹脂粉末を均一に複合化した複合粉末は $0.5 \mu m$ 以下の微細な樹脂粉末の緻密な付着状態が面として表面正反射となり強い光沢を与えたる、樹脂粉末の屈折率が $1.5$ 以下であるため化粧料中の油分と馴染み透明化されてしまい、期待した拡散反射特性が得られず、かえって肌の凹凸を目立たせてしまい、化粧肌の均一な仕上がりの観点からはあまり満足されていない。

一方、高屈折率（ $2.69$ ）の酸化チタン顔料を使用することにより、肌の色彩的な欠点を隠蔽して見えなくすることは可能であるが、その質感は光沢のないマットな状態であり、また高い屈折率による強い光散乱性から、ファンデーションの仕上がりが青白くなり、決して自然な仕上がりを与えるものではなかった。さらに、隠ぺい性が強すぎるために透明感が感じられず、実際の素肌とはかけ離れた異質な印象しか与えなかつた。

この問題を解決するために、酸化チタンに酸化鉄をドーピングし、黄橙色に着色することで肌に自然に馴染んだ仕上りを目指した粉末が開発（特開平7—3181号）されているが、仕上りを自然な印象に見せる効果に一定の寄与はするものの、問題を十分に解決したものとはいえないなかつた。

また、基板粉末に硫酸バリウム粒子を被覆した複合粉末が開発（特公平2—42388、特公平2—42387、特許3184608号）されているが、拡散反射特性が低く、肌の凹凸を補正する効果に乏しく、問題を十分に解決したものではなかつた。

さらには、実際の素肌に近い仕上りを得るために皮膚組織の構造に着目した粉体開発も行われているが、複雑な皮膚組織を模倣することには限界があり、自然な仕上りが得られないばかりか、隠ぺい性も低いために肌のくすみや色むら等の色彩的な欠点をカバーしきれず、十分な効果を期待できないのが現状である。

そして、肌の凹凸や色彩的な欠点を補正するためには粉末の拡散反射特性や分光特性による補正が自然に補正する方法として最も有効であり、実際に干渉系雲母チタンのような基板粒子と、効果的な拡散反射効果を示す複合粒子との複合化による補正がメークアップ化粧料において有効であると考えられる。また一方で、雲母チタンは表面反射が強いためにチカチカしたような見え方に化粧肌が仕上がり、毛穴や小じわなどの肌の凹凸も目立つことから自然で美しい仕上りを得ることは大変難しい。

#### [発明の開示]

本発明は前記従来技術に鑑みなされたものであり、その目的は化粧料に配合することにより肌の凹凸や色彩的な欠点を補正すると共に自然な仕上りを与え、さらに仕上がりの持続性を有する複合粉末、それを配合した化粧料、及び複合粉末の製造方法を提供することにある。

本発明者等は上記課題に鑑み銳意検討した結果、薄片状基板粒子の表面に突起状の硫酸バリウム粒子又は酸化亜鉛粒子を一定量付着した複合粉体を化粧料に配合することにより、肌の凹凸が補正されて自然な仕上りが得られ、その仕上がりが持続することを見出し、さらに薄片状基板粒子として干渉系雲母チタンを用い、その表面に突起状の酸化亜鉛粒子を一定量付着した複合粉体を化粧料に配合することにより、肌の凹凸及び肌の色彩的な欠点を補正すると共に、素肌の光学特性に近似した透明感のある自然な仕上りが得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明にかかる複合粉末は、薄片状基板粉末と、該基板粉末の表面に突起状に付着した硫酸バリウム粒子又は酸化亜鉛粒子と、を含むことを特徴とする。また、前記粉末において、前記基板粉末は干渉色を発現することが好適である。また、前記粉末において、前記基板粉末は雲母チタンであることが好適である。また、前記粉末において、前記基板粉末の表面に付着した硫酸バリウム粒子又は酸化亜鉛粒子は、略均一な粒子径を有することが好適である。また、前記粉末において、前記硫酸バリウム粒子又は酸化亜鉛粒子は、その粒子間隔が略均一であるように前記基板粉末の表面に付着していることが好適である。また、前記粉末において、硫酸バリウム粒子又

は酸化亜鉛粒子の付着率が前記基板粉末質量に対して 15～100 質量%であることが好適である。

また、本発明にかかる複合粉末は、前記粉末において、前記基板粉末の表面に付着した粒子が硫酸バリウム粒子であることを特徴とする。また、前記粉末において、硫酸バリウム粒子の被覆率が前記基板粉末表面積に対して 10～70 %であることが好適である。また、前記粉末において、前記硫酸バリウム粒子は薄片状であり、且つ該薄片の周縁部を接点として前記基板粉末の表面に付着し、前記基板粉末の表面に対して角度を有するように付着することが好適である。また、前記粉末において、前記硫酸バリウム粒子は略四角形状の薄片であり、且つ該薄片の周縁部を接点として前記基板粉末の表面に付着し、前記基板粉末の表面に対して角度を有するように付着することが好適である。また、前記硫酸バリウム粒子は球状であり、該粒子の数平均粒径が 0.5～5.0  $\mu\text{m}$  であることが好適である。

また、本発明にかかる複合粉末は、前記粉末において、前記基板粉末の表面に付着した粒子が酸化亜鉛粒子であることを特徴とする。また、前記粉末において、酸化亜鉛粒子の被覆率が前記基板粉末表面積に対して 40～90 %であることが好適である。また、前記粉末において、前記酸化亜鉛粒子は細長い針状であることが好適である。

また、本発明にかかる化粧料は、前記粉末を配合したことを特徴とする。

また、本発明にかかる硫酸バリウム付着複合粉末の製造方法は、薄片状基板粉末のスラリー溶液に種粒子を共存させ、該溶液にバリウムイオン溶液と硫酸イオン溶液を添加して反応させることにより、前記種粒子を核として硫酸バリウムを結晶成長させ、生成した硫酸バリウム粒子を前記基板粉末の表面に付着させることを特徴とする。

また、本発明にかかる酸化亜鉛付着複合粉末の製造方法は、薄片状基板粉末のスラリー溶液に種粒子を共存させ、該溶液に亜鉛イオン溶液とアルカリ水溶液を添加して反応させることにより、前記種粒子を核として酸化亜鉛を結晶成長させ、生成した酸化亜鉛粒子を前記基板粉末の表面に付着させることを特徴とする。

また、前記粉末の製造方法において、種粒子の添加量が基板粉末に対して、0.1～1.5質量%であることが好適である。また、前記粉末の製造方法において、スラリー溶液中のpHが常に7～9の範囲となるように調整した状態で反応を行うことが好適である。

また、前記硫酸バリウム付着複合粉末の製造方法において、スラリー溶液中に錯形形成剤の1種又は2種以上を共存させた状態で反応を行うことが好適である。また、前記硫酸バリウム付着複合粉末の製造方法において、錯形形成剤の添加量が、バリウムイオンに対して0.4～1.0当量であることが好適である。

#### [図面の簡単な説明]

図1は、実施例1の複合粉末表面のSEM写真である。

図2は、実施例5の複合粉末表面のSEM写真である。

図3は、実施例7の複合粉末表面のSEM写真である。

図4は、実施例8の複合粉末表面のSEM写真である。

図5は、実施例9の複合粉末表面のSEM写真である。

図6は、実施例10の複合粉末表面のSEM写真である。

図7は、実施例11の複合粉末表面のSEM写真である。

図8は、実施例12の複合粉末表面のSEM写真である。

図9は、実施例13の複合粉末表面のSEM写真である。

図10は、実施例17の複合粉末表面のSEM写真である。

図11は、実施例18の複合粉末表面のSEM写真である。

図12は、実施例19の複合粉末表面のSEM写真である。

図13は、実施例20の複合粉末表面のSEM写真である。

図14は、実施例21の複合粉末表面のSEM写真である。

図15は、実施例22の複合粉末表面のSEM写真である。

図16は、実施例52の複合粉末表面のSEM写真である。

図17は、実施例53の複合粉末表面のSEM写真である。

図18は、実施例54の複合粉末表面のSEM写真である。

図19は、実施例55の複合粉末表面のSEM写真である。

図20は、実施例56の複合粉末表面のSEM写真である。

図21は、実施例60の複合粉末表面のSEM写真である。

図22は、実施例61の複合粉末表面のSEM写真である。

図23は、実施例62の複合粉末表面のSEM写真である。

図24は、実施例65の複合粉末表面のSEM写真である。

図25は、実施例66の複合粉末表面のSEM写真である。

図26は、実施例67の複合粉末表面のSEM写真である。

図27は、顕微光沢計で測定したSE値により粉末のチカチカ感を評価したグラフである。

図28は、レオメーターで測定した硬度により粉末の皮脂固化作用を評価したプロットである。

図29は、本発明の球状硫酸バリウム粒子付着粉末の説明図である。

#### [発明を実施するための最良の形態]

以下、本発明の好適な実施形態について説明する。

本発明の製造方法により得られる粉末は、薄片状粉末を基板として、その表面に突起状の硫酸バリウム粒子又は酸化亜鉛粒子が一定量付着した複合粉末である。この粉末を化粧料に配合すれば、薄片状粉末の表面に突起状に付着した硫酸バリウム粒子又は酸化亜鉛粒子の光拡散性により肌の凹凸が均一に補正され、自然で美しい仕上がりが得られる。

また、基板粉末の表面に硫酸バリウム粒子又は酸化亜鉛粒子が突起状に付着しているので、粉末と肌との接点が少なくなつて使用感触が軽くなり、これを化粧料に配合して使用する際には、板状であるためフィット感に優れながら、且つなめらかに肌へ均一に広がるため、使用感触の点においても好ましい効果が得られる。

さらに、酸化亜鉛粒子を付着させた場合には、酸化亜鉛粒子が経時によって分泌する皮脂を吸収し、時間が経ってもこのような光学特性が発揮され、皮脂によるテカリ感や化粧くずれを生じることなく仕上がりを持続させることができる。

上記した「突起状」の硫酸バリウム粒子の形状としては、使用する基板粉末や製造条件により種々の形状のものが得られるが、通常は例えば図1に示したように、薄片状であり且つ該薄片の周縁部を接点として前記基板粉末の表面と付着し、前記基板粉末の表面に対して角度を有するように付着したものが得られる。

また、製造時の反応溶液中に錯形成剤を共存させることにより、例えば図11に示したように基板粉末上の硫酸バリウム粒子を球状にすることもできる。

また、上記した「突起状」の酸化亜鉛粒子の形状としては、使用する基板粉末や製造条件により種々の形状のものが得られるが、通常は例えば図16に示した様に、細長い針状のものが得られる。

このような複合粉末の基板として使用される薄片状粉末としては、雲母、タルク、セリサイト、カオリン、酸化チタン、シリカ、アルミナ、酸化鉄、窒化ホウ素、合成雲母、合成タルク、ハイドロキシアパタイト、硫酸バリウム、酸化亜鉛等が例示され、重量平均粒子径（球状換算）が $1\sim150\mu m$ のものであれば特に限定されない。

また、硫酸バリウム又は酸化亜鉛の付着率が前記基板粉末質量に対して $15\sim100$ 質量%であることが好適である。

また、硫酸バリウム粒子の被覆率は、基板粉末表面積に対して $10\sim70\%$ であることが好適である。また、酸化亜鉛粒子の被覆率は、基板粉末表面積に対して $40\sim90\%$ であることが好適である。

さらに、雲母チタン等の干渉色を発現する薄片状粉末を基板として、本発明の方法によりその表面に突起状の硫酸バリウム粒子又は酸化亜鉛粒子を一定量付着して得られた複合粉末は、これを化粧料、特にメークアップ化粧料に配合することにより、薄片状粉末の干渉色による分光特性とその表面に突起状に付着した硫酸バリウム粒子又は酸化亜鉛粒子の光拡散性により肌の凹凸及び色彩的な欠点を均一に補正することができる。

さらに、突起状に硫酸バリウム粒子又は酸化亜鉛粒子を付着することで粉末の拡散反射特性が向上するため、雲母チタン等に特有の強い表面反射光が低減する。

また、硫酸バリウム粒子を付着させた場合には、硫酸バリウムの屈折率（1. 64）が肌の屈折率（1. 56）に比較的近いため、透明感のある自然で美しい仕上がりが可能となる。

また、酸化亜鉛粒子を付着させた場合には、酸化亜鉛の屈折率（2. 05）がオイルの屈折率（1. 4～1. 5）に比して高いため、乳化基剤に配合したときにも適度なツヤによる自然で美しい仕上がりが可能となる。

すなわち、雲母チタン等の干渉色を発現する層状構造粉末の干渉光は青色、黄色、緑色、赤色、紫色などがあり、肌に対応した好ましい干渉色を選択することで肌の色彩的な欠点を補正しつつ、雲母チタン等に特有のチカチカ感を生じずに自然で美しい仕上がりが可能となる。

例えば、くすんだ肌や目の回りのくまなどはメラニンやうつ血により吸収された黄色～赤色の光が色彩的に不足しているため赤～橙色の反射干渉光により補正することで肌を健康的に明るく透明感のある仕上がりにすることができる。

また、最近増えた敏感肌やアトピー肌、ニキビ肌等の赤味の強い肌には血液中のヘモグロビン色素に吸収され不足している緑色の反射干渉光により赤味をやわらげた自然な仕上がりに補正することができる。また、しみやそばかす等の色ムラの多い肌の場合には濃いメラニン色素により吸収された黄色の反射干渉光を補正することによって肌を自然に均一化した美しい化粧肌が得られる。

干渉色を発現する層状構造粉末の基板として使用される薄片状粉末としては、雲母チタン、低次酸化チタン被覆雲母、酸化鉄被覆雲母チタン等が例示され、重量平均粒子径（球状換算）が1～150μmのものであれば特に限定されない。

また、基板表面に付着される硫酸バリウム又は酸化亜鉛の付着率は、干渉色を発現する基板に対して15～100質量%であることが好適である。硫酸バリウム又は酸

化亜鉛の付着率が15質量%以下では薄片状基板粉末の表面反射を抑えることができず、チカチカしたような特性が見られ好ましくない。さらに酸化亜鉛を付着させた場合には、経時での皮脂の吸着が悪く、テカリ感が化粧肌に出てくる。一方、付着率が100質量%を超える場合には、粉末にざらつき感が出て使用感触が極端に悪くなり、さらには薄片状粉末の干渉色が過度に隠蔽されて化粧肌の色彩的な補正に支障をきたすなど化粧効果が極端に悪化する。硫酸バリウム又は酸化亜鉛の付着率は、より好適には40～70質量%である。

また、基板表面に付着される硫酸バリウムの被覆率は、基板粉末の総表面積に対して10～70%であることが好適である。また、基板表面に付着される酸化亜鉛の被覆率は、基板粉末の総表面積に対して40～90%であることが好適である。硫酸バリウム又は酸化亜鉛の被覆率が、前記上限を超える場合には、薄片状粉末の干渉色が過度に隠蔽されて正反射がなくなり、化粧肌の色彩的な補正に支障をきたす場合があるため好ましくない。被覆率が前記下限未満の場合には、被覆粒子が少なすぎるために拡散特性が発揮されず、薄片状基板粉末の表面反射を抑えることができず、チカチカしたような特性が見られる場合がある。

付着粒子として硫酸バリウム、基板として雲母チタンを用い、本発明の製造方法により得られた複合粉末表面のSEM写真を図1に示す。このように、その表面構造は、略四角形状の薄片である硫酸バリウム粒子がその周縁部を接点として前記基板粉末の表面に付着し、前記基板粉末の表面に対して角度を有するように付着した構造であり、基板粉末の表面に、その粒子間隔が略均一であるように付着している。このような付着構造は基板として雲母チタンを用いた場合に特有なものであった。

突起状の粒子が付着した薄片状粉末を得るために、本発明の製造方法では粉末製造時に種粒子を使用することを特徴としている。すなわち、例えば硫酸バリウムを付着させる場合には、バリウムイオン溶液と硫酸イオン溶液の混合による反応時、また、酸化亜鉛を付着させる場合には、亜鉛イオン溶液とアルカリイオン水溶液の混合による反応時に、種粒子として金属酸化物等の微粒子を共存させることで、それが硫酸バ

リウム又は酸化亜鉛の結晶成長の核となり、種粒子から硫酸バリウム又は酸化亜鉛が結晶成長して形成された粒子が基板粉末上に付着した構造が得られる。以下、本発明に係る複合粉末の製造方法を説明する。

最初に、硫酸バリウムを付着させた複合粉末の製造方法について説明する。

複合粉末の原料として使用するバリウム化合物は、水、アルコールなどの溶媒中でバリウムイオンを生じるものであればよく、その種類は特に限定されない。

このようなバリウム化合物としては、水酸化バリウム、塩化バリウム、硫化バリウム、硝酸バリウム、酢酸バリウム等が例示される。このうち、副生成物の処理が容易であることから、塩化バリウム、水酸化バリウムが好適である。

複合粉末の原料として使用する硫酸化合物は、水、アルコールなどの溶媒中で硫酸イオンを生じるものであればよく、その種類は特に限定されない。

このような硫酸化合物としては硫酸、硫酸ナトリウム、硫酸水素ナトリウム、硫酸アンモニウム、硫酸カリウム、硫酸リチウム等が例示される。このうち、硫酸、硫酸ナトリウム、硫酸アンモニウムが特に好適である。

バリウム化合物、硫酸化合物を反応させる際には、バリウム化合物、硫酸化合物をそれぞれ水、またはアルコールに溶解させたバリウムイオン溶液、硫酸イオン溶液をあらかじめ調整する。反応時のバリウムイオン濃度、硫酸イオン濃度は希薄である方が生成する硫酸バリウムの使用感触が良好となる。

バリウムイオン溶液、硫酸イオン溶液の濃度は、ともに通常 $0.01\text{ mmol/L}$ ～ $1\text{ mol/L}$ に調製される。好ましくは、 $1\text{ mmol/L}$ ～ $100\text{ mmol/L}$ の範囲である。濃度がこの範囲より小さい場合、工業的製法として効率が悪くなる。また、濃度がこの範囲より大きい場合には、過飽和度が大きいために核発生が多くなり、微小な粒子が多数発生するため凝集等が起こり、化粧料用途には使用しにくくなる。

また、バリウムイオン溶液及び硫酸イオン溶液を反応時に経時的に混和すれば反応

溶液中では実質調製時より低い濃度で反応が進行することになる。

また、硫酸バリウム粒子の結晶成長の点からは、反応溶液中の pH が常に 7 ~ 9 の範囲となるように調整した状態で、反応を行うことが好ましい。

反応時に共存させる種粒子としては、酸化チタン、酸化亜鉛、アルミナ、水酸化アルミニウム、シリカ、酸化鉄、硫酸バリウム等の粒子が使用できる。これらの粒子の重量平均粒子径（球状換算）は  $0.02 \mu\text{m} \sim 2 \mu\text{m}$ 、好ましくは  $0.1 \mu\text{m} \sim 0.5 \mu\text{m}$  であり、これらの微粒子が硫酸バリウムの結晶成長の核となり、基板粉末表面に対する硫酸バリウムの付着を促すことができる。

該種粒子は、基板粉末に対して、 $0.1 \sim 1.5$  質量% の範囲で添加される。 $0.1$  質量%未満では、生成する硫酸バリウム粒子の粒子径、付着構造の制御が困難となり、期待される拡散反射特性が得られない場合がある。また、 $1.5$  質量%を超えると、結晶成長点が多くなりすぎ、形態制御が困難となる傾向にあり、さらには薄片状粉末の干渉色が過度に隠蔽されて化粧肌の色彩的な補正に支障をきたす場合があるため好ましくない。該種粒子の添加量は、より好適には、基板粉末に対して  $1 \sim 1.0$  質量% である。

また、錯形成剤を反応溶液中に適量添加することにより、硫酸バリウム粒子の形状を球状に制御することができる。

付着粒子として硫酸バリウム、基板として雲母チタンを用い、反応時に L- グルタミン酸ソーダを共存させて得られた複合粉末表面の SEM 写真を図 11 に示す。このように、その表面構造は、球状である硫酸バリウム粒子が前記基板粉末の表面に付着した構造であり、このような構造は錯形成剤を反応溶液中に共存させた場合に特有なものであった。

なお、一般的に「球状」粒子とは、あらゆる角度から粒子を投影して見たときに略円状である粒子のことをいうが、本発明における「球状」の硫酸バリウム粒子には、該粒子付着面を側方から投影して見た場合に、図 29 (a) ~ (c) に示すような略円状～

略半円状の粒子をも含まれるものである。

また、基板粉末表面上に付着した硫酸バリウム粒子が球状である場合には、数平均粒子径が $0.5 \sim 5.0 \mu\text{m}$ であることが好適である。平均粒子径が $0.5 \mu\text{m}$ 未満である場合にはほとんどの光を透過してしまうために、拡散特性を十分に発揮することができない場合がある。一方、 $5.0 \mu\text{m}$ を超える場合には、基板粉末の干渉色が過度に隠蔽されて化粧肌の色彩的な補正に支障をきたす場合があるため好ましくない。また、球状硫酸バリウム粒子の平均粒子径は、より好適には $1.0 \sim 3.0 \mu\text{m}$ である。

本発明の複合粉末の製造方法において、錯形成剤の1種又は2種以上を反応溶液に共存させることが好適である。このような錯形成剤としては、例えば、L-グルタミン酸、アスパラギン酸、コハク酸、クエン酸、酒石酸、ヒドロキシカルボン酸、エチレンジアミン四酢酸(EDTA)、ニトリロトリ酢酸(NTP)等が挙げられ、また、これらの塩を用いても良い。これらの錯形成剤のなかでも、グルタミン酸ソーダ、アスパラギン酸ソーダを用いることが特に好ましい。

硫酸バリウム粒子を球状に制御する場合、該錯形成剤は、バリウムイオンに対して、 $0.4 \sim 10.0$ 当量の範囲で添加される。 $0.4$ 当量未満では、付着粒子を球状に制御することが難しい。また、 $10.0$ 当量を超えると、生成する硫酸バリウムが凝集を起こしてしまい、基板への均一な付着ができず凝集状態となり使用感を低下させる等のため、化粧料用途として使用できなくなる。錯形成剤の添加量は、より好ましくは、バリウムイオンに対して $1.0 \sim 5.0$ 当量である。

また、粒子の結晶成長の制御を目的として、金属イオンを添加することができる。粒子の結晶成長を制御することで、光学的な拡散反射を増強したり、或いは角度依存的な光沢感の変化を付与することができる。また、雲母チタンを基板とした場合に金属イオンを添加すると、前述した略四角形の薄片状以外の形態に結晶成長させることもできる。

金属イオンとしては、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオン、アルミニウムイオンが例示される。これらは、単独或いは2種以上組合わせて使用される。それぞれの金属イオンは、該当する金属を含む塩化合物の水溶液またはアルコール溶液として与えられる。

該金属イオンは、バリウムイオンに対して、0.01～10当量の範囲で添加される。0.01当量未満では、形態的な付着構造の制御が困難となる。また、10当量を超えると、生成する硫酸バリウムが凝集を起こしてしまい、基板への均一な付着ができず凝集状態となり使用感を低下させる等のため、化粧料用途として使用できなくなる。

金属イオンを与えるための金属塩としては、例えば水酸化リチウム、塩化リチウム、硝酸リチウム、炭酸リチウム、酢酸リチウム等のリチウム塩；水酸化ナトリウム、塩化ナトリウム、硝酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、酢酸ナトリウム等のナトリウム塩；水酸化カリウム、塩化カリウム、硝酸カリウム、炭酸カリウム、酢酸カリウム等のカリウム塩；水酸化マグネシウム、塩化マグネシウム、硝酸マグネシウム、炭酸マグネシウム、酢酸マグネシウム等のマグネシウム塩；水酸化カルシウム、塩化カルシウム、硝酸カルシウム、炭酸カルシウム、酢酸カルシウム等のカルシウム塩；水酸化アルミニウム、塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム、炭酸アルミニウム、酢酸アルミニウム等のアルミニウム塩が使用される。

また、これらの金属イオンの他、同じく粒子の結晶成長の制御を目的として、水溶性有機物の1種又は2種以上を反応溶液に共存させることもできる。このような水溶性有機物としては、例えば、メタノール、エタノール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール等の炭素数1～4の低級アルコール、分子量400～2000のポリエチレングリコール類、ポリ-N,N-ジエチルアクリルアミド、ポリ-N-イソプロピルアクリルアミド等のポリアクリルアミド類等の水溶性有機高分子が挙げられる。

上述のように調製したバリウムイオン溶液と硫酸イオン溶液を、種粒子、及び必要に応じて添加した金属イオンや酸を含む基板粉末のスラリー分散液に添加して反応させる。反応終了後の溶液について濾過水洗、粉碎等の処理を行い本発明の複合粉末が得られる。

以下に、本発明の硫酸バリウム付着複合粉末の製造方法の代表的な実施形態を示す。

#### <実施形態1>

雲母チタンのスラリー分散液に、種粒子として使用するアルミナ微粒子を超音波分散した溶液を添加して攪拌混合した後、上述のように調製したバリウムイオン溶液と硫酸イオン溶液を同時に添加する。この際バリウムイオンに対する硫酸イオンのモル比は、 $1/2 \sim 2/1$  の範囲になるようとする。反応温度としては、 $0 \sim 90^{\circ}\text{C}$  が好適であり、より好ましくは $10 \sim 60^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $20 \sim 40^{\circ}\text{C}$  である。また、反応中、スラリー分散液の pH が常に $7 \sim 9$  の範囲となるように調整した状態で反応を行うことが好ましい。

#### <実施形態2>

雲母チタンのスラリー分散液に、種粒子として使用するシリカ微粒子を超音波分散した溶液を添加して攪拌混合した後、特定の金属イオンを含む金属塩化合物溶液を添加する。調整したスラリー溶液中に上述のように調製したバリウムイオン溶液と硫酸イオン溶液を同時に添加する。この際バリウムイオンに対する硫酸イオンのモル比は、 $1/2 \sim 2/1$  の範囲になるようとする。反応温度としては、 $0 \sim 90^{\circ}\text{C}$  が好適であり、より好ましくは $10 \sim 60^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $20 \sim 40^{\circ}\text{C}$  である。また、反応中、スラリー分散液の pH が常に $7 \sim 9$  の範囲となるように調整した状態で反応を行うことが好ましい。

#### <実施形態3>

雲母チタンのスラリー分散液に、種粒子として使用するアルミナ微粒子を超音波分散した溶液を添加して攪拌混合し、錯形成剤であるレーグルタミン酸ソーダをバリウ

ムイオンに対して0.8～5当量添加した後、上述のように調製したバリウムイオン溶液と硫酸イオン溶液を同時に添加する。この際バリウムイオンに対する硫酸イオンのモル比は、1/2～2/1の範囲になるようとする。反応温度としては、0～90℃が好適であり、より好ましくは10～60℃、さらに好ましくは20～40℃である。また、反応中、スラリー分散液のpHが常に7～9の範囲となるように調整した状態で反応を行うことが好ましい。

つづいて、酸化亜鉛を付着させた複合粉末の製造方法について説明する。

複合粉末の原料として使用する亜鉛化合物は、水、アルコールなどの溶媒中で亜鉛イオンを生じるものであればよく、その種類は特に限定されない。反応時には、亜鉛化合物を溶媒に溶解して得た亜鉛イオン溶液をあらかじめ調整して使用する。

このような亜鉛化合物としては塩化亜鉛、硫酸亜鉛、硝酸亜鉛、リン酸亜鉛、ハロゲン化亜鉛等の無機塩類や、ギ酸亜鉛、酢酸亜鉛、プロピオン酸亜鉛、乳酸亜鉛、シュウ酸亜鉛、クエン酸亜鉛等の有機塩類が例示される。このうち、副生成物の処理が容易であることから、塩化亜鉛、酢酸亜鉛が好適である。

また、アルカリ水溶液の原料としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、アンモニア、炭酸アンモニウム等が例示される。このうち、特に水酸化ナトリウムが好適である。

亜鉛イオン溶液、アルカリ水溶液の濃度は、ともに通常0.01mmol/L～1mol/Lに調製される。好ましくは、1mmol/L～100mmol/Lの範囲である。濃度がこの範囲より小さい場合、工業的製法として効率が悪くなる。また、濃度がこの範囲より大きい場合には、過飽和度が大きいために核発生が多くなり、微少な粒子が多数発生し、凝集等が起こり、化粧料用途には使用しにくくなる。

また、亜鉛イオン溶液及びアルカリ水溶液を反応時に経時的に混和すれば、反応溶液中では実質調製時より低い濃度で反応が進行することになる。

また、酸化亜鉛粒子の結晶成長の点からは、反応溶液中のpHが常に7～9の範囲となるように調整した状態で、反応を行うことが好ましい。

反応時に共存させる種粒子としては、酸化チタン、酸化亜鉛、アルミナ、水酸化アルミニウム、シリカ、酸化鉄、酸化亜鉛等の粒子が使用できる。これらの粒子径は0.02μm～2μm、好ましくは0.1μm～0.5μmであり、これらの微粒子が酸化亜鉛の結晶成長の核となり、基板粉末表面に対する酸化亜鉛の均一な付着を促すことができる。

該種粒子は、基板粉末に対して、0.1～1.5質量%の範囲で添加される。0.1質量%未満では、生成する酸化亜鉛粒子の粒子径、付着構造の制御が困難となり、期待される拡散反射特性が得られない場合がある。また、1.5質量%を超えると、結晶成長点が多くなりすぎ、形態制御が困難となる傾向にあり、さらには薄片状粉末の干涉色が過度に隠蔽されて化粧肌の色彩的な補正に支障をきたす場合があるため好ましくない。該種粒子の添加量は、より好適には、基板粉末に対して1～1.0質量%である。

また、粒子の結晶成長の制御を目的として、金属イオンを添加することができる。粒子の結晶成長を制御することで、光学的な拡散反射を増強したり、或いは角度依存的な光沢感の変化を付与することができる。

金属イオンとしては、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオン、アルミニウムイオンが例示される。これらは、単独或いは2種以上組合せて使用される。それぞれの金属イオンは、該当する金属を含む塩化合物の水溶液またはアルコール溶液として与えられる。

該金属イオンは、亜鉛イオンに対して、0.01～1.0当量の範囲で添加される。0.01当量未満では、形態的な付着構造の制御が困難となる。また、1.0当量を超えると、生成する酸化亜鉛が凝集を起こしてしまい、基板への均一な付着ができず凝集状態となり使用感を低下させる等のため、化粧料用途として使用できなくなる。

金属イオンを与えるための金属塩としては、例えば水酸化リチウム、塩化リチウム、硝酸リチウム、炭酸リチウム、酢酸リチウム等のリチウム塩；水酸化ナトリウム、塩化ナトリウム、硝酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、酢酸ナトリウム等のナトリウム塩；水酸化カリウム、塩化カリウム、硝酸カリウム、炭酸カリウム、酢酸カリウム等のカリウム塩；水酸化マグネシウム、塩化マグネシウム、硝酸マグネシウム、炭酸マグネシウム、酢酸マグネシウム等のマグネシウム塩；水酸化カルシウム、塩化カルシウム、硝酸カルシウム、炭酸カルシウム、酢酸カルシウム等のカルシウム塩；水酸化アルミニウム、塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム、炭酸アルミニウム、酢酸アルミニウム等のアルミニウム塩が使用される。

また、これらの金属イオンの他、同じく粒子の結晶成長の制御を目的として、水溶性有機物の1種又は2種以上を反応溶液に共存させることができる。このような水溶性有機物としては、例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸等の炭素数1～5の低分子量カルボン酸、グルタミン酸、アスパラギン酸等の酸性アミノ酸等の有機酸、メタノール、エタノール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール等の炭素数1～4の低級アルコール、分子量400～20000のポリエチレングリコール類、ポリ-N, N-ジエチルアクリルアミド、ポリ-N-イソプロピルアクリルアミド等のポリアクリルアミド類等の水溶性有機高分子等が挙げられる。

上述のように調製した亜鉛イオン溶液とアルカリイオン水溶液を、種粒子、及び必要に応じて添加した金属イオンや酸を含む基板粉末のスラリー分散液に添加して反応させる。反応終了後の溶液について濾過水洗、粉碎等の処理を行い本発明の複合粉末が得られる。

以下に、本発明の酸化亜鉛付着複合粉末の製造方法の代表的な実施形態を示す。

#### <実施形態4>

雲母チタンのスラリー分散液に、種粒子として使用する酸化鉄微粒子を超音波分散した溶液を添加して攪拌混合した後、上述のように調製した塩化亜鉛水溶液とアルカ

リ水溶液を同時に添加する。この際亜鉛イオンに対するアルカリイオンのモル比は、 $1/2 \sim 2/1$ の範囲になるようとする。反応温度としては、 $0 \sim 90^{\circ}\text{C}$ が好適であり、より好ましくは $10 \sim 60^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $20 \sim 40^{\circ}\text{C}$ である。また、反応中、スラリー分散液のpHが常に $7 \sim 9$ の範囲となるように調整した状態で反応を行うことが好ましい。

#### <実施形態5>

反応容器に $200\text{mL}$ のイオン交換水と基板となる雲母チタン $50\text{g}$ を入れ、攪拌装置および2台のマイクロチューブポンプを接続したpHコントローラーをセットする。2台のマイクロチューブポンプを $150\text{mL}$ のイオン交換水に $37.65\text{g}$ の塩化亜鉛を溶解した水溶液と $450\text{mL}$ のイオン交換水に $25\text{g}$ の水酸化ナトリウムを溶解した水溶液にそれぞれ接続し、反応容器に滴下できるように固定する。

常圧常温で攪拌を行いながら、2種の水溶液の滴下量を調節しながら約20分間滴下を行い反応させる。得られた生成物を濾過し、水洗、遠心分離を3回づつ繰り返し、オーブンで $80^{\circ}\text{C}$ 、15時間乾燥した後パーソナルミルで粉碎する。得られた粉末を $100$ メッシュのふるいに通し目的物を得る。

以上説明した本発明の複合粉末を化粧料に配合する場合、配合される化粧料の種類は特に限定されないが、光学特性の観点から、特にメーカーアップ化粧料に好適に用いることができる。

また、配合量も特に限定はされないが、例えば乳液等のスキンケア化粧料に配合することにより、肌の凹凸を均一に見せる効果が見られ、パウダーファンデーション等のメーカーアップ化粧料に体质顔料として多量配合することにより肌の凹凸補正効果が顕著に見られる。

但し、基板として雲母チタン等の干渉色を有する顔料を使用する場合、くすみやしみ・そばかす、赤味、目の回りのくまなど肌の色彩的な欠点を補正する効果を持たせるためには化粧料に対して1質量%以上配合することが好ましい。また、15質量%以上配合すると、白さが強調され過ぎたり、仕上がりが粉っぽくなり、さらには干渉光が強調されすぎて不自然な仕上がりになるなどの影響があり好ましくない。また、

上述の光学的な色彩補正や新しい質感等を考慮した場合には3質量%以上が化粧効果を付与できるためより好ましい。

また、本発明の複合粉末に対して、その効果を損なわない範囲で、通常の化粧料顔料に用いられる処理剤、例えばシリコーン、アクリルシリコーン、金属セッケン、レシチン、アミノ酸、コラーゲン、フッ素化化合物等で表面処理したものを用いることもできる。

本発明の化粧料には他の粉末成分として、酸化チタン、酸化亜鉛、ベンガラ、黄酸化鉄、黒酸化鉄、群青、酸化セリウム、タルク、マイカ、セリサイト、カオリン、ベントナイト、クレー、ケイ酸、無水ケイ酸、ケイ酸マグネシウム、ステアリン酸亜鉛、含フッ素金雲母、合成タルク、硫酸バリウム、硫酸マグネシウム、硫酸カルシウム、チッ化ホウ素、オキシ塩化ビスマス、アルミナ、酸化ジルコニウム、酸化マグネシウム、酸化クロム、カラミン、炭酸マグネシウムおよびこれらの複合体等の無機粉体；シリコーン粉末、シリコーン弹性粉末、ポリウレタン粉末、セルロース粉末、ナイロン粉末、PMMA粉末、スターチ、ポリエチレン粉末およびこれらの複合体等の有機粉体を1種または2種以上必要に応じて配合することができる。

また、本発明の化粧料には油性成分として、流動パラフィン、スクワラン、エステル油、ジグリセライド、トリグリセライド、パーフルオロポリエーテル、ワセリン、ラノリン、セレシン、カルナバロウ、固型パラフィン、脂肪酸、多価アルコール、シリコーン樹脂、フッ素樹脂、アクリル樹脂、ビニルピロリドン等を1種または2種以上必要に応じて配合することができる。

また、本発明の化粧料には色素、pH調整剤、保湿剤、増粘剤、界面活性剤、分散剤、安定化剤、着色剤、防腐剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、香料等も本発明の目的を達する範囲内で適宜配合することができる。

本発明の化粧料は通常の方法で製造され、剤型としては乳化ファンデーション、パウダーファンデーション、油性ファンデーション、アイシャドウ、チークカラー、ボ

ディーパウダー、パヒュームパウダー、ベビーパウダー、フェースパウダー、乳液、美容ローション、化粧水、美容クリーム、日焼け防止ローション等が例示される。

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。なお、本発明はこれによって限定されるものではなく、化粧料の実施例における各成分の配合量は化粧料全量に対する質量%で表す。

#### 硫酸バリウム付着複合粉末

本発明の硫酸バリウム付着複合粉末を各種条件で製造した（実施例1～32）。

##### 実施例1

容量1000mlの丸底セパラブルフラスコに、基板として用いる粒子径約12μmの赤色干渉系雲母チタン50gを測り、イオン交換水400mlを加えて攪拌混合した。別途、種粒子として使用する粒子径約0.5μmのアルミナ粒子4g（雲母チタンに対して8質量%）を100mlの水溶液中で超音波分散し調整した後、前記雲母チタンのスラリー分散液に添加した。雲母チタンのスラリー分散液の液温を60℃とした後、640mmol/L-塩化バリウム水溶液150mlと640mmol/L-硫酸ナトリウム水溶液150mlを別々に添加した。滴下と同時に白色の硫酸バリウムが生成・析出し、2時間反応を行った。

反応溶液を室温まで冷却して、得られた固形生成物は、沈降させ、濾過水洗をして塩を除去した後、120℃で12時間乾燥した。乾燥後、粉碎処理を施し実施例1の赤色干渉系白色粉末を得た。その粉末表面のSEM写真を図1（同図Bは同図Aの拡大像）に示す。また、得られた粉末の硫酸バリウム付着率は、基板の雲母チタンに対して45質量%であった。

##### 実施例2～4

容量1000mlの丸底セパラブルフラスコに、基板として用いる粒子径約12μmの各種干渉系雲母チタン50g（実施例2：黄色干渉系、実施例3：緑色干渉系、実施例4：青色干渉系）を測り、イオン交換水400mlを加えて攪拌混合した。別

途、種粒子として使用する粒子径約 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ のアルミナ粒子（雲母チタンに対して1～12質量%）を $100\text{ ml}$ の水溶液中で超音波分散し調整した後、前記雲母チタンのスラリー分散液に添加した。雲母チタンのスラリー分散液の液温を $60^{\circ}\text{C}$ とした後、 $640\text{ mmol/L}$ -塩化バリウム水溶液 $150\text{ ml}$ と、 $640\text{ mmol/L}$ -硫酸ナトリウム水溶液 $150\text{ ml}$ を別々に添加した。滴下と同時に白色の硫酸バリウムが生成・析出し、2時間反応を行った。

反応溶液を室温まで冷却して、得られた固形生成物を沈降させ、濾過水洗をして塩を除去した後、 $120^{\circ}\text{C}$ で12時間乾燥した。乾燥後、粉碎処理を施し実施例2～4の各種干渉系白色粉末（実施例2：黄色干渉系、実施例3：緑色干渉系、実施例4：青色干渉系）を得た。また、得られた粉末の硫酸バリウム付着率は、基板の雲母チタンに対して45質量%であった。

#### 実施例5～7

容量 $1000\text{ ml}$ の丸底セパラブルフラスコに、基板として用いる粒子径約 $12\text{ }\mu\text{m}$ の赤色干渉系雲母チタン $50\text{ g}$ を測り、イオン交換水 $400\text{ ml}$ を加えて攪拌混合した。別途、種粒子として使用する粒子径約 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ のアルミナ粒子（雲母チタンに対して1～12質量%）を $100\text{ ml}$ の水溶液中で超音波分散し調整した後、前記雲母チタンのスラリー分散液に添加した。雲母チタンのスラリー分散液の液温を $60^{\circ}\text{C}$ とした後、硫酸バリウムの付着率が基板雲母チタンに対して15質量%（実施例5）、30質量%（実施例6）、100質量%（実施例7）となるように各濃度の塩化バリウム水溶液 $150\text{ ml}$ と硫酸ナトリウム水溶液 $150\text{ ml}$ を調整し別々に添加した。滴下と同時に白色の硫酸バリウムが生成・析出し、2時間反応を行った。

反応溶液を室温まで冷却して、得られた固形生成物を、沈降させ、濾過水洗をして塩を除去した後、 $120^{\circ}\text{C}$ で12時間乾燥した。乾燥後、粉碎処理を施し実施例5～7の赤色干渉系白色粉末を得た。その粉末表面のSEM写真（実施例5、7）を図2、3に示す。

### 実施例 8～10

容量 1 0 0 0 m l の丸底セパラブルフラスコに、基板として用いる粒子径約 1 2  $\mu$  m の赤色干渉系雲母チタン 5 0 g を測り、イオン交換水 4 0 0 m l を加えて攪拌混合した。別途、種粒子として使用する粒子径約 0. 5  $\mu$  m のアルミナ粒子（雲母チタンに対して 1～12 質量%）を 1 0 0 m l の水溶液中で超音波分散し調整した後、前記雲母チタンのスラリー分散液に添加した。さらに金属イオンを共存させるために 9 6 4 mmol/L—各種塩化金属水溶液 1 0 0 m l（実施例 8：マグネシウム、実施例 9：カルシウム、実施例 10：ナトリウム）を添加した。雲母チタンのスラリー分散液の液温を 6 0 °C とした後、6 4 0 mmol/L—塩化バリウム水溶液 1 5 0 m l と 6 4 0 mmol/L—硫酸ナトリウム水溶液 1 5 0 m l を別々に添加した。滴下と同時に白色の硫酸バリウムが生成・析出し、2 時間反応を行った。

反応溶液を室温まで冷却して、得られた固形生成物を、沈降させ、濾過水洗をして塩を除去した後、1 2 0 °C で 1 2 時間乾燥した。乾燥後、粉碎処理を施し実施例 8～10 の赤色干渉系白色粉末を得た。その粉末表面の SEM 写真（実施例 8～10）を図 4～6 に示す。また、得られた粉末の硫酸バリウム付着率は、基板の雲母チタンに対して 4 5 質量% であった。

### 実施例 11～13

容量 1 0 0 0 m l の丸底セパラブルフラスコに、基板として用いる粒子径約 1 2  $\mu$  m のタルク（実施例 11）または雲母（実施例 12, 13）5 0 g を測り、イオン交換水 4 0 0 m l を加えて攪拌混合した。別途、種粒子として使用する粒子径約 0. 5  $\mu$  m のアルミナ粒子（タルク又は雲母に対して 1 質量%）を 1 0 0 m l の水溶液中で超音波分散し調整した後、前記雲母チタンのスラリー分散液に添加した。雲母チタンのスラリー分散液の液温を 6 0 °C とした後、6 4 0 mmol/L—塩化バリウム水溶液 1 5 0 m l と 6 4 0 mmol/L—硫酸ナトリウム水溶液 1 5 0 m l を別々に添加した。滴下と同時に白色の硫酸バリウムが生成・析出し、3 時間反応を行った。

反応溶液を室温まで冷却して、得られた固形生成物を、沈降させ、濾過水洗をして

塩を除去した後、150°Cで12時間乾燥した。乾燥後、粉碎処理を施し実施例11～13の白色粉末を得た。その粉末表面のSEM写真（実施例11～13）を図7～9に示す。

#### 実施例14

容量1000mlの丸底セパラブルフラスコに、基板として用いる粒子径約12μmの赤色干渉系雲母チタン50gを測り、10質量%エタノール溶液400gを加えて攪拌混合した。別途、種粒子として使用する粒子径約0.5μmのアルミナ粒子（雲母チタンに対して1～12質量%）を100mlの水溶液中で超音波分散し調整した後、前記雲母チタンのスラリー分散液に添加した。雲母チタンのスラリー分散液の液温を60°Cとした後、640mmol/L-塩化バリウム水溶液150mlと640mmol/L-硫酸ナトリウム水溶液150mlを同時に添加した。滴下と同時に白色の硫酸バリウムが生成・析出し、2時間反応を行った。

反応溶液を室温まで冷却して、得られた固形生成物を、沈降させ、濾過水洗をして塩を除去した後、120°Cで12時間乾燥した。乾燥後、粉碎処理を施し実施例14の赤色干渉系白色粉末を得た。また、得られた粉末の硫酸バリウム付着率は、基板の雲母チタンに対して45質量%であった。

#### 実施例15

容量1000mlの丸底セパラブルフラスコに、基板として用いる粒子径約12μmの赤色干渉系雲母チタン50gを測り、イオン交換水400ml、及びポリエチレングリコール（分子量約400）0.5gを溶かした水溶液100mlを加えて攪拌混合した。別途、種粒子として使用する粒子径約0.5μmのアルミナ粒子（雲母チタンに対して1～12質量%）を100mlの水溶液中で超音波分散し調整した後、前記雲母チタンのスラリー分散液に添加した。雲母チタンのスラリー分散液の液温を60°Cとした後、640mmol/L-塩化バリウム水溶液150mlと640mmol/L-硫酸ナトリウム水溶液150mlを同時に添加した。滴下と同時に白色の硫酸バリウムが生成・析出し、2時間反応を行った。

反応溶液を室温まで冷却して、得られた固形生成物を、沈降させ、濾過水洗をして塩を除去した後、120°Cで12時間乾燥した。乾燥後、粉碎処理を施し実施例15の赤色干渉系白色粉末を得た。また、得られた粉末の硫酸バリウム付着率は、基板の雲母チタンに対して45質量%であった。

#### 実施例16

容量1000mlの丸底セパラブルフラスコに、基板として用いる粒子径約12μmの赤色干渉系雲母チタン50gを測り、イオン交換水400mlを加えて攪拌混合した。別途、種粒子として使用する粒子径約0.5μmのアルミナ粒子（雲母チタンに対して1～12質量%）を100mlの水溶液中で超音波分散し調整した後、前記雲母チタンのスラリー分散液に添加した後、希塩酸及び／又は希水酸化ナトリウム溶液を加えてpHを8～9に調整した。雲母チタンのスラリー分散液の液温を60°Cとした後、希塩酸及び／又は希水酸化ナトリウム溶液を加え、pHを8～9に調整しながら、640mmol/L-塩化バリウム水溶液150mlと640mmol/L-硫酸ナトリウム水溶液150mlを同時に添加した。滴下と同時に白色の硫酸バリウムが生成・析出し、2時間反応を行った。

反応溶液を室温まで冷却して、得られた固形生成物を、沈降させ、濾過水洗をして塩を除去した後、120°Cで12時間乾燥した。乾燥後、粉碎処理を施し実施例16の赤色干渉系白色粉末を得た。また、得られた粉末の硫酸バリウム付着率は、基板の雲母チタンに対して45質量%であった。

#### 実施例17～19

容量1000mlの丸底セパラブルフラスコに、基板として用いる粒子径約12μmの赤色干渉系雲母チタン50gを測り、イオン交換水400mlを加えて攪拌混合した。別途、種粒子として使用する粒子径約0.5μmのアルミナ粒子（雲母チタンに対して1～12質量%）を100mlの水溶液中で超音波分散し調整した後、前記雲母チタンのスラリー分散液に添加した。さらに964mmol/L-各種酸の水溶

液（実施例17：酢酸水溶液、実施例18：L-グルタミン酸ソーダ水溶液、実施例19：L-アスパラギン酸ソーダ水溶液）100m1を添加した。雲母チタンのスラリー分散液の液温を60°Cとした後、640mmol/L-塩化バリウム水溶液150m1と640mmol/L-硫酸ナトリウム水溶液150m1を別々に添加した。滴下と同時に白色の硫酸バリウムが生成・析出し、2時間反応を行った。

反応溶液を室温まで冷却して、得られた固形生成物を、沈降させ、濾過水洗をして塩を除去した後、120°Cで12時間乾燥した。乾燥後、粉碎処理を施し実施例17～19の赤色干渉系白色粉末を得た。その粉末表面のSEM写真（実施例17～19）を図10～12に示す。また、得られた粉末の硫酸バリウム付着率は基板の雲母チタンに対して、45質量%であった。

図11、12より、バリウムイオンの錯形成剤であるグルタミン酸ソーダ、アスパラギン酸ソーダを共存させた実施例18、19では、基板粉末表面に付着した硫酸バリウム粒子は球状であり、その数平均粒子径は、0.8～3μmであった。

### 実施例20～22

容量1000m1の丸底セパラブルフラスコに、基板として用いる粒子径約12μmの赤色干渉系雲母チタン50gを測り、イオン交換水400m1を加えて攪拌混合し、錯形成剤としてL-グルタミン酸ソーダを各3.6、9、36g（バリウムイオンに対して0.2、0.5、2.0当量、実施例20：0.2当量、実施例21：0.5当量、実施例22：2.0当量）を添加した。別途、種粒子として使用する粒子径約0.03μmのアルミナ粒子（雲母チタンに対して0.2～5質量%）を100m1の水溶液中で超音波分散し調整した後、前記雲母チタンのスラリー分散液に添加した。雲母チタンのスラリー分散液の液温を60°Cとした後、640mmol/L-塩化バリウム水溶液150m1と、640mmol/L-硫酸ナトリウム水溶液150m1を別々に添加した。滴下と同時に白色の硫酸バリウムが生成・析出し、1時間反応を行った。

反応溶液を室温まで冷却して、得られた固形生成物を、沈降させ、濾過水洗をして

塩を除去した後、120°Cで12時間乾燥した。乾燥後、粉碎処理を施し実施例20～22の赤色干渉系白色粉末を得た。また、得られた粉末の硫酸バリウム付着率は、基板の雲母チタンに対して45質量%であった。その粉末表面のSEM写真（実施例20～22）を図13～15に示す。

図13より、錯形成剤であるグルタミン酸ソーダを0.2当量共存させた実施例20では、基板粉末表面に付着した硫酸バリウム粒子は略多角形の粒子であり、その粒子径も小さなものであった。一方で、図14、15より、グルタミン酸ソーダを0.5当量共存させた実施例21、及び2.0当量共存させた実施例22では、硫酸バリウム粒子は球状であり、その数平均粒子径は、0.8～1.5μmであった。

### 実施例23～25

容量1000mlの丸底セパラブルフラスコに、基板として用いる粒子径約12μmの各種干渉系雲母チタン50g（実施例23：黄色干渉系、実施例24：緑色干渉系、実施例25：青色干渉系）を測り、イオン交換水400mlを加えて攪拌混合し、錯形成剤としてL-グルタミン酸ソーダを36g（バリウムイオンに対して2当量）を添加した。別途、種粒子として使用する粒子径約0.03μmのアルミニナ粒子（雲母チタンに対して0.2～5質量%）を100mlの水溶液中で超音波分散し調整した後、前記雲母チタンのスラリー分散液に添加した。雲母チタンのスラリー分散液の液温を60°Cとした後、640mmol/L一塩化バリウム水溶液150mlと、640mmol/L一硫酸ナトリウム水溶液150mlを別々に添加した。滴下と同時に白色の硫酸バリウムが生成・析出し、1時間反応を行った。

反応溶液を室温まで冷却して、得られた固形生成物を沈降させ、濾過水洗をして塩を除去した後、120°Cで12時間乾燥した。乾燥後、粉碎処理を施し実施例23～25の各種干渉系白色粉末（実施例23：黄色干渉系、実施例24：緑色干渉系、実施例25：青色干渉系）を得た。また、得られた粉末の硫酸バリウム付着率は、基板の雲母チタンに対して45質量%であり、基板粉末表面に付着した硫酸バリウム粒子は球状であり、その数平均粒子径は、0.5～3μmであった。

### 実施例 26～29

容量 1 000 ml の丸底セパラブルフラスコに、基板として用いる粒子径約 1.2 μ m の各種体質顔料（実施例 26：マイカ、実施例 27：合成マイカ、実施例 28：板状タルク、実施例 29：セリサイト）50 g を測り、イオン交換水 400 ml を加えて攪拌混合し、錯形成剤として L-グルタミン酸ソーダを 36 g（バリウムイオンに対して 2 当量）を添加した。別途、種粒子として使用する粒子径約 0.5 μ m のアルミナ粒子（タルク又は雲母に対して 1 質量%）を 100 ml の水溶液中で超音波分散し調整した後、前記雲母チタンのスラリー分散液に添加した。雲母チタンのスラリー分散液の液温を 60°C とした後、850 mmol/L - 塩化バリウム水溶液 150 ml と 850 mmol/L - 硫酸ナトリウム水溶液 150 ml を別々に添加した。滴下と同時に白色の硫酸バリウムが生成・析出し、3 時間反応を行った。

反応溶液を室温まで冷却して、得られた固形生成物を、沈降させ、濾過水洗をして塩を除去した後、120°C で 12 時間乾燥した。乾燥後、粉碎処理を施し実施例 24～27 の各種粉末（実施例 26：マイカ、実施例 27：合成マイカ、実施例 28：板状タルク、実施例 29：セリサイト）を得た。また、得られた粉末の硫酸バリウム付着率は、基板の雲母チタンに対して 60 質量% であり、基板粉末表面に付着した硫酸バリウム粒子は球状であり、その数平均粒子径は、1～3 μ m であった。

### 実施例 30～32

容量 1 000 ml の丸底セパラブルフラスコに、基板として用いる粒子径約 1.2 μ m の赤色干渉系雲母チタン 50 g を測り、イオン交換水 400 ml を加えて攪拌混合し、さらに各種錯形成剤（実施例 30：コハク酸、実施例 31：クエン酸ソーダ、実施例 32：EDTA）をバリウムイオンに対して 2 当量添加した。別途、種粒子として使用する粒子径約 0.03 μ m のアルミナ粒子（雲母チタンに対して 0.2～5 質量%）を 100 ml の水溶液中で超音波分散し調整した後、前記雲母チタンのスラリー分散液に添加した。雲母チタンのスラリー分散液の液温を 60°C とした後、640 mmol/L - 塩化バリウム水溶液 150 ml と 640 mmol/L - 硫酸ナトリウム水溶液 150 ml を別々に添加した。滴下と同時に白色の硫酸バリウムが生成・

析出し、2時間反応を行った。

反応溶液を室温まで冷却して、得られた固形生成物を、沈降させ、濾過水洗をして塩を除去した後、120°Cで12時間乾燥した。乾燥後、粉碎処理を施し実施例30～32の赤色干涉系白色粉末を得た。また、得られた粉末の硫酸バリウム付着率は、基板の雲母チタンに対して45質量%であり、基板粉末表面に付着した硫酸バリウム粒子は球状であり、その数平均粒子径は、0.5～4μmであった。

#### 比較例1

比較例1として、共存種粒子は一切添加せず、イオン交換水を適量調整した以外は実施例1と同様の製法で硫酸バリウム被覆粉末を得た。

#### 比較例2

比較例2として、共存種粒子は一切添加せず、錯形成剤としてL-グルタミン酸ソーダを36g（バリウムイオンに対して2当量）添加し、イオン交換水を適量調整した以外は実施例1と同様の製法で硫酸バリウム被覆粉末を得た。

#### 比較例3

比較例3として、基板粉末粒子を添加せず、イオン交換水を適量調整した以外は実施例1と同様の製法で硫酸バリウム粉末を得た。硫酸バリウム粒子は球状であり、その平均粒子径は、約2μmであった。

上記実施例の複合粉末を配合した各種化粧料を、20名の女性パネラーに塗布し、肌の凹凸（素肌の毛穴や小じわ等）及び色彩的な欠点（くすみやしみ・そばかす、赤味、目の回りのくま等）を補正する効果、透明感、仕上りの自然さ、及び塗布時の使用感触（なめらかさ）について下記基準に基づき実用特性評価を行った。

#### 実用特性評価基準

- ◎ 17名以上が良いと回答

- 12名～16名が良いと回答
- △ 9名～11名が良いと回答
- × 5名～8名が良いと回答
- ×× 4名以下が良いと回答

化粧料の処方と評価結果を以下に示す。

[表1]

パウダーファンデーション

	実施例3	比較例4	比較例5
セリサイト	17	17	17
合成マイカ	10	10	10
タルク	残余	残余	残余
赤色干渉系複合粉末（実施例1）	8	—	—
複合粉末（比較例1）	—	8	—
赤色干渉系雲母チタン	—	—	8
酸化チタン	10	10	10
ベンガラ	0.8	0.8	0.8
黄酸化鉄	2	2	2
黒酸化鉄	0.1	0.1	0.1
亜鉛華	2	2	2
シリコーン弹性粉末	2	2	2
ジメチルポリシロキサン	3	3	3
流動パラフィン	5	5	5
ワセリン	5	5	5
ソルビタンセスキイソステアレート	1	1	1
パラベン	適量	適量	適量
酸化防止剤	適量	適量	適量
香料	適量	適量	適量
肌の凹凸の補正効果	○	×	××

肌のくすみの補正効果	◎	△	○
仕上りの透明感	◎	△	△
仕上りの自然さ	○	△	×
使用感触（なめらかさ）	◎	○	△

表1から明らかなように、実施例1の複合粉末を配合した実施例3-3のファンデーションは、肌の凹凸や色彩的な欠点を補正すると共に透明感のある自然な仕上りを与えるものであった。さらに、使用感触においてもなめらかな軽い感触を有していた。

これに対し比較例1の複合粉末を配合した比較例4のファンデーションでは、肌の凹凸や色彩的な欠点が補正されず、さらに透明感のある自然な仕上りが得られなかつた。また、干渉系雲母チタンを配合した比較例5のファンデーションでは、色彩的な欠点は補正されているものの、肌の凹凸が目立ち、チカチカ感があり透明感のある自然な仕上りが得られなかつた。

[表2]

パウダーファンデーション（水使用も可能な夏用粉末固型ファンデーション）

	実施例3-4	比較例6	比較例7
シリコーン処理セリサイト	18	18	18
シリコーン処理マイカ	残余	残余	残余
シリコーン処理タルク	15	15	15
シリコーン処理	8	—	—
黄色干渉系複合粉末（実施例2）			
シリコーン処理複合粉末 (比較例1)	—	8	—
シリコーン処理	—	—	8
黄色干渉系雲母チタン			
シリコーン処理酸化チタン	8	8	8
ステアリン酸アルミ処理	6	6	6

## 微粒子酸化チタン

シリコーン処理ベンガラ	1. 2	1. 2	1. 2
シリコーン処理黄酸化鉄	2. 5	2. 5	2. 5
シリコーン処理黒酸化鉄	0. 9	0. 9	0. 9
ポリウレタン粉末	2	2	2
パラベン	適量	適量	適量
ジメチルポリシロキサン	4	4	4
メチルフェニルポリシロキサン	3	3	3
オクチルメトキシシナメート	3	3	3
ポリエーテル変性シリコーン	2	2	2
酸化防止剤	適量	適量	適量
香料	適量	適量	適量
肌の凹凸の補正効果	○	×	××
肌のしみ、そばかすの補正効果	◎	△	△
仕上りの透明感	◎	△	×
仕上りの自然さ	○	△	×
使用感触（なめらかさ）	◎	○	△

表2から明らかなように、実施例2の複合粉末を配合した実施例3~4のファンデーションは、肌の凹凸や色彩的な欠点を補正すると共に透明感のある自然な仕上りを与えるものであった。さらに、使用感触においてもなめらかな軽い感触を有していた。

これに対し、比較例1の粉末を配合した比較例6のファンデーションでは、肌の凹凸が補正されず、さらに透明感及び自然な仕上りについても十分な結果が得られなかった。また、干渉系雲母チタンを配合した比較例7のファンデーションでは、肌の凹凸が目立ってチカチカ感があり、透明感のある自然な仕上りが得られなかった。

## [表3]

パウダーファンデーション（水使用も可能な夏用粉末固型ファンデーション）

	実施例 3 5	比較例 8	比較例 9
シリコーン処理マイカ	2 5	2 5	2 5
シリコーン処理セリサイト	1 7	1 7	1 7
シリコーン処理タルク	残余	残余	残余
シリコーン処理	8	—	—
青色干渉系複合粉末（実施例 4）			
シリコーン処理複合粉末 (比較例 1)	—	8	—
シリコーン処理	—	—	8
青色干渉系雲母チタン			
シリコーン処理酸化チタン	1 0	1 0	1 0
球状 PMMA 粉末	4	4	4
パラベン	適量	適量	適量
ジメチルポリシロキサン	4	4	4
メチルフェニルポリシロキサン	1	1	1
ワセリン	3	3	3
オクチルメトキシシナメート	3	3	3
ソルビタンジイソステアレート	1	1	1
抗酸化剤	適量	適量	適量
香料	適量	適量	適量
肌の凹凸の補正効果	○	×	×
肌の色彩の補正効果	○	△	△
仕上りの透明感	◎	△	×
仕上りの自然さ	◎	△	×
使用感触（なめらかさ）	○	○	△

表 3 から明らかなように、実施例 4 の複合粉末を配合した実施例 3 5 のファンデーションは、肌の凹凸や色彩的な欠点を補正すると共に透明感のある自然な仕上りを与えるものであった。さらに、使用感触においてもなめらかな軽い感触を有していた。

これに対し、比較例 1 の粉末を配合した比較例 8 のファンデーションでは、肌の凹凸が補正されず、さらに透明感及び自然な仕上りについても十分な結果が得られなかつた。また、干渉系雲母チタンを配合した比較例 9 のファンデーションでは、肌の凹凸が目立つてチカチカ感があり、透明感のある自然な仕上りが得られなかつた。

[表 4]

フェースパウダー（白粉）

	実施例 3 6	実施例 3 7	実施例 3 8
タルク	残余	残余	残余
マイカ	2 0	2 0	2 0
板状硫酸バリウム	5	5	5
赤色干渉系複合粉末（実施例 1）	1 0	—	—
赤色干渉系複合粉末（実施例 5）	—	1 0	—
赤色干渉系複合粉末（実施例 7）	—	—	1 0
微粒子酸化チタン	3	3	3
球状シリコーン粉末	3	3	3
ワセリン	1	1	1
スクワラン	3	3	3
エステル油	1	1	1
パラベン	適量	適量	適量
酸化防止剤	適量	適量	適量
香料	適量	適量	適量
肌の凹凸の補正効果	○	△	◎
肌のくすみの補正効果	◎	◎	△
仕上りの透明感	◎	○	△
仕上りの自然さ	○	△	○
使用感触（なめらかさ）	○	△	◎

表4から明らかなように、実施例1, 5, 7の複合粉末を配合した実施例36, 37, 38のフェースパウダーは、肌の凹凸や色彩的な欠点を補正すると共に透明感のある自然な仕上りを与えるものであった。さらに、使用感触においてもなめらかな軽い感触を有していた。

[表5]

W/O型乳化クリームファンデーション

	実施例39	比較例10	比較例11
イオン交換水	4.3	4.3	4.3
コンドロイチン硫酸ナトリウム	1	1	1
1, 3-ブチレングリコール	3	3	3
メチルパラベン	適量	適量	適量
ジメチルポリシロキサン (20cs)	1.6	1.6	1.6
デカメチルシクロペンタシロキサン	5	5	5
シリコーン樹脂	1	1	1
セチルイソオクタネート	1	1	1
ポリオキシアルキレン変性 オルガノポリシロキサン(変性率20%)	4	4	4
酸化防止剤	適量	適量	適量
香料	適量	適量	適量
球状シリカ	5	5	5
シリコーン処理酸化チタン	1.0	1.0	1.0
シリコーン処理赤色干渉系複合粉末 (実施例15)	6	—	—
シリコーン処理複合粉末 (比較例1)	—	6	—
シリコーン処理赤色干渉系雲母チタン	—	—	6
シリコーン処理ベンガラ	1.4	1.4	1.4

シリコーン処理黄酸化鉄	3	3	3
シリコーン処理黒酸化鉄	0. 1	0. 1	0. 1
肌の凹凸の補正効果	◎	△	△
肌のくすみの補正効果	○	△	△
仕上りの透明感	○	○	○
仕上りの自然さ	○	○	△
使用感触 (なめらかさ)	◎	△	◎

表5から明らかなように、実施例15の複合粉末を配合した実施例39のファンデーションは、肌の凹凸や色彩的な欠点を補正すると共に透明感のある自然な仕上りを与えるものであった。さらに、使用感触においてもなめらかな軽い感触を有していた。

これに対し比較例1の複合粉末を配合した比較例10のファンデーションでは、肌の凹凸や色彩的な欠点が補正されず、さらに透明感のある自然な仕上りが得られなかった。また、干渉系雲母チタンを配合した比較例11のファンデーションでは、色彩的な欠点は補正されているものの、肌の凹凸が目立ち、チカチカ感があり透明感のある自然な仕上りが得られなかった。

[表6]

W/O型乳化クリームファンデーション（固形タイプ）

	実施例40	比較例12	比較例13
イオン交換水	40. 5	40. 5	40. 5
グルタミン酸ナトリウム	1	1	1
1, 3-ブチレングリコール	5	5	5
メチルパラベン	適量	適量	適量
ジメチルポリシロキサン (20cs)	4	4	4
デカメチルシクロペニタシロキサン	16	16	16
シリコーン樹脂	1	1	1

セチルイソオクタネート	1	1	1
ポリオキシアルキレン変性	4	4	4
オルガノポリシロキサン（変性率20%）			
酸化防止剤	適量	適量	適量
香料	適量	適量	適量
ワックス類	5	5	5
シリコーン処理酸化チタン	8	8	8
シリコーン処理ベンガラ	0. 5	0. 5	0. 5
シリコーン処理微粒子酸化チタン	6	6	6
シリコーン処理赤色干渉系複合粉末	6	—	—
(実施例16)			
シリコーン処理複合粉末（比較例1）	—	6	—
シリコーン処理赤色干渉系雲母チタン	—	—	6
シリコーン処理黒酸化鉄	0. 1	0. 1	0. 1
シリコーン処理黄酸化鉄	1. 4	1. 4	1. 4
肌の凹凸の補正効果	◎	△	△
肌のくすみの補正効果	◎	△	○
仕上りの透明感	○	○	△
仕上りの自然さ	○	○	△
使用感触（なめらかさ）	◎	△	◎

表6から明らかなように、実施例16の複合粉末を配合した実施例40のファンデーションは、肌の凹凸や色彩的な欠点を補正すると共に透明感のある自然な仕上りを与えるものであった。さらに、使用感触においてもなめらかな軽い感触を有していた。

これに対し比較例1の複合粉末を配合した比較例12のファンデーションでは、肌の凹凸や色彩的な欠点が補正されず、さらに透明感のある自然な仕上りが得られなかった。また、干渉系雲母チタンを配合した比較例13のファンデーションでは、色彩的な欠点は補正されているものの、肌の凹凸が目立ち、チカチカ感があり透明感のあ

る自然な仕上りが得られなかつた。

[表 7]

パウダーファンデーション

	実施例 4 1	比較例 1 4	比較例 1 5
セリサイト	1 7	1 7	1 7
合成マイカ	1 0	1 0	1 0
タルク	残余	残余	残余
赤色干渉系複合粉末（実施例 1 8）	8	—	—
複合粉末（比較例 1）	—	8	—
赤色干渉系雲母チタン	—	—	8
酸化チタン	1 0	1 0	1 0
ベンガラ	0. 8	0. 8	0. 8
黄酸化鉄	2	2	2
黒酸化鉄	0. 1	0. 1	0. 1
亜鉛華	2	2	2
シリコーン弾性粉末	2	2	2
ジメチルポリシロキサン	3	3	3
流動パラフィン	5	5	5
ワセリン	5	5	5
ソルビタンセスキイソステアレート	1	1	1
パラベン	適量	適量	適量
酸化防止剤	適量	適量	適量
香料	適量	適量	適量
肌の凹凸の補正効果	○	×	××
肌のくすみの補正効果	◎	△	○
仕上りの透明感	◎	△	△
仕上りの自然さ	○	△	×
使用感触（なめらかさ）	◎	○	△

表7から明らかなように、実施例18の複合粉末を配合した実施例41のファンデーションは、肌の凹凸や色彩的な欠点を補正すると共に透明感のある自然な仕上りを与えるものであった。さらに、使用感触においてもなめらかな軽い感触を有していた。

これに対し比較例1の複合粉末を配合した比較例14のファンデーションでは、肌の凹凸や色彩的な欠点が補正されず、さらに透明感のある自然な仕上りが得られなかつた。また、干渉系雲母チタンを配合した比較例15のファンデーションでは、色彩的な欠点は補正されているものの、肌の凹凸が目立ち、チカチカ感があり透明感のある自然な仕上りが得られなかつた。

[表8]

パウダーファンデーション（水使用も可能な夏用粉末固型ファンデーション）

	実施例42	比較例16	比較例17
シリコーン処理セリサイト	18	18	18
シリコーン処理マイカ	残余	残余	残余
シリコーン処理タルク	15	15	15
シリコーン処理	8	—	—
黄色干渉系複合粉末（実施例23）			
シリコーン処理複合粉末 (比較例1)	—	8	—
シリコーン処理	—	—	8
黄色干渉系雲母チタン			
シリコーン処理酸化チタン	8	8	8
ステアリン酸アルミ処理	6	6	6
微粒子酸化チタン			
シリコーン処理ベンガラ	1.2	1.2	1.2
シリコーン処理黄酸化鉄	2.5	2.5	2.5
シリコーン処理黒酸化鉄	0.9	0.9	0.9

ポリウレタン粉末	2	2	2
パラベン	適量	適量	適量
ジメチルポリシロキサン	4	4	4
メチルフェニルポリシロキサン	3	3	3
オクチルメトキシシナメート	3	3	3
ポリエーテル変性シリコーン	2	2	2
酸化防止剤	適量	適量	適量
香料	適量	適量	適量
肌の凹凸の補正効果	○	×	××
肌のしみ、そばかすの補正効果	◎	△	△
仕上りの透明感	◎	△	×
仕上りの自然さ	○	△	×
使用感触（なめらかさ）	◎	○	△

表8から明らかなように、実施例23の複合粉末を配合した実施例42のファンデーションは、肌の凹凸や色彩的な欠点を補正すると共に透明感のある自然な仕上りを与えるものであった。さらに、使用感触においてもなめらかな軽い感触を有していた。

これに対し、比較例1の粉末を配合した比較例16のファンデーションでは、肌の凹凸が補正されず、さらに透明感及び自然な仕上りについても十分な結果が得られなかつた。また、干渉系雲母チタンを配合した比較例17のファンデーションでは、肌の凹凸が目立ってチカチカ感があり、透明感のある自然な仕上りが得られなかつた。

### [表9]

#### パウダーファンデーション（水使用も可能な夏用粉末固型ファンデーション）

	実施例43	比較例18	比較例19
シリコーン処理マイカ	8	8	18
シリコーン処理セリサイト	17	17	17
シリコーン処理タルク	残余	残余	残余

シリコーン処理赤色干渉系	2 5	—	—
複合粉末（実施例 1 8）			
シリコーン処理複合粉末 (比較例 2)	—	2 5	—
シリコーン処理複合粉末 (比較例 3)	—	—	1 5
シリコーン処理酸化チタン	1 0	1 0	1 0
球状 PMMA 粉末	4	4	4
パラベン	適量	適量	適量
ジメチルポリシロキサン	4	4	4
メチルフェニルポリシロキサン	1	1	1
ワセリン	3	3	3
オクチルメトキシシナメート	3	3	3
ソルビタンジイソステアレート	1	1	1
抗酸化剤	適量	適量	適量
香料	適量	適量	適量
肌の凹凸の補正効果	○	×	△
肌の色彩の補正効果	○	×	△
仕上りの透明感	◎	△	△
仕上りの自然さ	◎	△	○
使用感触（なめらかさ）	○	△	△

表 9 から明らかなように、実施例 1 8 の複合粉末を配合した実施例 4 3 のファンデーションは、肌の凹凸や色彩的な欠点を補正すると共に透明感のある自然な仕上りを与えるものであった。さらに、使用感触においてもなめらかな軽い感触を有していた。

これに対し、比較例 2 の複合粉末を配合した比較例 1 8 のファンデーションでは、肌の凹凸が補正されず、さらに透明感及び自然な仕上りについても十分な結果が得られなかった。また、比較例 3 の球状硫酸バリウム粉末を配合した比較例 1 9 のファン

デーションでは、肌の凹凸が目立ってチカチカ感があり、透明感のある自然な仕上りが得られなかつた。

[表 10]

フェースパウダー（白粉）

	実施例 4 4	実施例 4 5	実施例 4 6
タルク	残余	残余	残余
マイカ	20	20	20
板状硫酸バリウム	5	5	5
赤色干渉系複合粉末（実施例 18）	10	—	—
合成マイカ系複合粉末（実施例 27）	—	10	—
セリサイト系複合粉末（実施例 29）	—	—	10
微粒子酸化チタン	3	3	3
球状シリコーン粉末	3	3	3
ワセリン	1	1	1
スクワラン	3	3	3
エステル油	1	1	1
パラベン	適量	適量	適量
酸化防止剤	適量	適量	適量
香料	適量	適量	適量
肌の凹凸の補正効果	○	△	◎
肌のくすみの補正効果	◎	◎	△
仕上りの透明感	◎	○	△
仕上りの自然さ	○	△	○
使用感触（なめらかさ）	○	△	◎

表 10 から明らかなように、実施例 18, 27, 29 の複合粉末を配合した実施例 4 4, 4 5, 4 6 のフェースパウダーは、肌の凹凸や色彩的な欠点を補正すると共に透明感のある自然な仕上りを与えるものであった。さらに、使用感触においてもなめ

らかな軽い感触を有していた。

以下、実施を行った他の処方を示す。

[表 1 1]

O/W型乳化クリームファンデーション

実施例 4 7

タルク	8
セリサイト	7
赤色干渉系複合粉末（実施例 1）	6
酸化チタン	1 0
ベンガラ	0. 3
黄酸化鉄	1. 2
黒酸化鉄	0. 6
球状ポリエチレン粉末	6
スクワラン	1 0
オリーブ油	1 0
ステアリン酸	2
グリセリルモノステアレート	2
P O E (4 0) モノステアリン酸	2
ソルビタン	
グリセリン	5
トリエタノールアミン	0. 8
p H調整剤	適量
防腐剤	適量
イオン交換水	残余

[表 1 2]

ルースパウダー（粉末状白粉）

実施例 4 8

タルク	残余
合成マイカ	6
板状アルミナ	6
赤色干渉系複合粉末（実施例9）	12
球状ナイロン粉末	4
スクワラン	3
パラベン	適量
香料	適量

[表13]

パウダーファンデーション実施例49

セリサイト	17
合成マイカ	10
タルク	残余
赤色干渉系複合粉末（実施例10）	6
酸化チタン	10
ベンガラ	0.8
黄酸化鉄	2
黒酸化鉄	0.1
亜鉛華	2
シリコーン弾性粉末	2
ジメチルポリシロキサン	3
流動パラフィン	5
ワセリン	5
ソルビタンセスキイソステアレート	1
パラベン	適量
酸化防止剤	適量
香料	適量

[表14]

W/O乳化型美容液

実施例50	
シクロメチコン	30
ジメチコン	2
アルキル変性ポリエーテルシリコーン	2
シリコーンレジン	0.2
抗酸化剤	適量
オクチルメトキシシンナメート	2
ビタミンE誘導体（血行促進剤）	0.5
アルブチン酸（美白剤）	1
レチノール（抗シワ剤）	1
マイカ系複合粉末（実施例23）	2
シリコーン処理硫酸バリウム	3
カチオン変性ベントナイト	2
タルク	5
PMMA球状樹脂粉末	5
イオン交換水	残余
グリセリン	4
ポリエチレングリコール	1
防腐剤	適量
安定化剤	適量
香料	適量

[表15]

O/W乳化型美容液

実施例51	
イオン交換水	残余

グリセリン	20
1, 2-ペンタンジオール	3
1, 3-ブチレングリコール	1
流動パラフィン	7.5
イソステアリン酸	0.5
ニコチン酸誘導体（血行促進剤）	0.5
キイチゴエキス（血行促進剤）	0.7
アスコルビン酸（美白剤）	0.2
カミツレエキス（美白剤）	0.1
ユキノシタエキス（美白剤）	0.3
フタル酸ジ2エチルヘキシル	0.3
ポリエチレンパウダー	4
テフロンパウダー	4
赤色干渉系複合粉末（実施例30）	1
安定化剤	適量
香料	適量

表11～15の化粧料はいずれも肌の凹凸や色彩的な欠点を補正すると共に透明感のある自然な仕上りを与えるものであった。さらに、使用感触においてもなめらかな軽い感触を有していた。

#### 酸化亜鉛付着複合粉末

本発明の酸化亜鉛付着複合粉末を各種条件で製造した（実施例52～67）。

#### 実施例52

容量1000mlの丸底セパラブルフラスコに、基板として用いる粒子径約12μmの赤色干渉系雲母チタン50gを測り、イオン交換水400mlを加えて攪拌混合した。別途、種粒子として使用する粒子径約0.3μmの黄酸化鉄粒子0.5g（雲母チタンに対して1質量%）を100mlの水溶液中で超音波分散し調整した後、前記雲母チタンのスラリー分散液に添加、攪拌混合した。雲母チタンのスラリー分散液

の液温を60°Cとした後、184mmol/L-塩化亜鉛水溶液150mlと250mmol/L-水酸化ナトリウム水溶液500mlを別々に添加した。滴下と同時に白色の酸化亜鉛が生成・析出し、2時間反応を行った。

反応溶液を室温まで冷却して、得られた固体生成物を沈降させた後濾過水洗をして塩を除去し、120°Cで12時間乾燥した。乾燥後、粉碎、ふるい処理を施し実施例52の赤色干渉系白色粉末を得た。その粉末表面のSEM写真を図16に示す。また、得られた粉末の酸化亜鉛付着量は、基板の雲母チタンに対して45質量%であった。

### 実施例53～55

容量1000mlの丸底セパラブルフラスコに、基板として用いる粒子径約12μmの各種干渉系雲母チタン50g（実施例53：黄色干渉系、実施例54：緑色干渉系、実施例55：青色干渉系）を測り、イオン交換水400mlを加えて攪拌混合した。別途、種粒子として使用する粒子径約0.3μmの黄酸化鉄粒子0.5g（雲母チタンに対して1質量%）を100mlの水溶液中で超音波分散し調整した後、前記雲母チタンのスラリー分散液に添加、攪拌混合した。雲母チタンのスラリー分散液の液温を60°Cとした後、184mmol/L-塩化亜鉛水溶液150mlと250mmol/L-水酸化ナトリウム水溶液500mlを別々に添加した。滴下と同時に白色の酸化亜鉛が生成・析出し、2時間反応を行った。

反応溶液を室温まで冷却して、得られた固体生成物は、沈降させ、濾過水洗をして塩を除去した後、120°Cで12時間乾燥した。乾燥後、粉碎処理を施し実施例34～36の各種干渉系白色粉末（実施例53：黄色干渉系、実施例54：緑色干渉系、実施例55：青色干渉系）を得た。その粉末表面のSEM写真を図17～19に示す。また、得られた粉末の酸化亜鉛付着率は基板の雲母チタンに対して、100質量%（実施例53）、30質量%（実施例54）、45質量%（実施例55）であった。

### 実施例56～59

容量1000mlの丸底セパラブルフラスコに、基板として用いる粒子径約12μmの各種干渉系薄片状粉末（チミロンスプレンディッド（メルク株式会社製）、実施例56：赤色干渉系、実施例57：黄色干渉系、実施例58：緑色干渉系、実施例5

9 : 青色干渉系) 50 g を測り、イオン交換水 400 ml を加えて攪拌混合した。別途、種粒子として使用する粒子径約 0.3 μm の黄酸化鉄粒子 0.5 g (各種干渉系薄片状粉末に対して 1 質量%) を 100 ml の水溶液中で超音波分散し調整した後、前記雲母チタンのスラリー分散液に添加、攪拌混合した。雲母チタンのスラリー分散液の液温を 60°C とした後、184 mmol/L - 塩化亜鉛水溶液 150 ml と 250 mmol/L - 水酸化ナトリウム水溶液 500 ml を別々に滴下した。滴下と同時に白色の酸化亜鉛が生成・析出し、2 時間反応を行った。

反応溶液を室温まで冷却して、得られた固形生成物は、沈降させ、濾過水洗をして塩を除去した後、120°C で 12 時間乾燥した。乾燥後、粉碎処理を施し実施例 56 ~ 59 の各種干渉系白色粉末 (実施例 56 : 赤色干渉系、実施例 57 : 黄色干渉系、実施例 58 : 緑色干渉系、実施例 59 : 青色干渉系) を得た。実施例 56 の粉末表面の SEM 写真を図 20 に示す。また、得られた粉末の酸化亜鉛付着率は、基板の雲母チタンに対して 45 質量% であった。

### 実施例 60 ~ 62

容量 1000 ml の丸底セパラブルフラスコに、基板として用いる粒子径約 1.2 μm の赤色干渉系雲母チタン 50 g を測り、イオン交換水 400 ml を加えて攪拌混合した。別途、種粒子として使用する粒子径約 0.3 μm の黄酸化鉄粒子 0.5 g (雲母チタンに対して 1 質量%) を 100 ml の水溶液中で超音波分散し調整した後、前記雲母チタンのスラリー分散液に添加、攪拌混合した。さらに各種酸 (実施例 60 : グルタミン酸、実施例 61 : 酢酸、実施例 62 : アスパラギン酸) を亜鉛イオンに対して 1 当量共存させるために、実施例 60 では L-グルタミン酸ソーダ水溶液を、実施例 61 では酢酸水溶液を、実施例 62 では L-アスパラギン酸ソーダ水溶液をそれぞれ添加した。雲母チタンのスラリー分散液の液温を 60°C とした後、184 mmol/L - 塩化亜鉛水溶液 150 ml と 250 mmol/L - 水酸化ナトリウム水溶液 500 ml を別々に添加した。滴下と同時に白色の酸化亜鉛が生成・析出し、2 時間反応を行った。

反応溶液を室温まで冷却して、得られた固形生成物は、沈降させ、濾過水洗をして塩を除去した後、120°C で 12 時間乾燥した。乾燥後、粉碎処理を施し実施例 60

～62の赤色干渉系白色粉末を得た。その粉末表面のSEM写真を図21～23に示す。また、得られた粉末の酸化亜鉛付着率は、基板の雲母チタンに対して45質量%であった。

#### 実施例63～64

容量1000mlの丸底セパラブルフラスコに、基板として用いる粒子径約12μmの赤色干渉系雲母チタン50gを測り、イオン交換水400mlを加えて攪拌混合した。別途、種粒子として使用する粒子径約0.3μmの黄酸化鉄粒子0.5g（雲母チタンに対して1質量%）を100mlの水溶液中で超音波分散し調整した後、前記雲母チタンのスラリー分散液に添加、攪拌混合した。さらに各種金属イオン（実施例63：マグネシウムイオン、実施例64：カルシウムイオン）を添加し、亜鉛イオンに対して1当量共存させた。雲母チタンのスラリー分散液の液温を60℃とした後、184mmol/L-塩化亜鉛水溶液150mlと250mmol/L-水酸化ナトリウム水溶液500mlを別々に添加した。滴下と同時に白色の酸化亜鉛が生成・析出し、2時間反応を行った。

反応溶液を室温まで冷却して、得られた固形生成物は、沈降させ、後濾過水洗をして塩を除去した後、120℃で12時間乾燥した。乾燥後、粉碎処理を施し実施例63～64の赤色干渉系白色粉末を得た。また、得られた粉末の酸化亜鉛付着率は、基板の雲母チタンに対して45質量%であった。

#### 実施例65～67

容量1000mlの丸底セパラブルフラスコに、基板として用いる粒子径約12μmのタルク（実施例65）または雲母（実施例66, 67）50gを測り、イオン交換水400mlを加えて攪拌混合した。別途、種粒子として使用する粒子径約0.3μmの黄酸化鉄粒子0.5g（タルク又は雲母に対して1質量%）を100mlの水溶液中で超音波分散し調整した後、前記雲母チタンのスラリー分散液に添加、攪拌混合した。雲母チタンのスラリー分散液の液温を60℃とした後、184mmol/L-塩化亜鉛水溶液150mlと250mmol/L-水酸化ナトリウム水溶液500mlを別々に添加した。滴下と同時に白色の酸化亜鉛が生成・析出し、2時間反応

を行った。

反応溶液を室温まで冷却して、得られた固形生成物は、沈降させ、後濾過水洗をして塩を除去した後、120°Cで12時間乾燥した。乾燥後、粉碎処理を施し実施例65～67の白色粉末を得た。その粉末表面のSEM写真を図24～26に示す。

### 比較例20

比較例として、共存種粒子は一切添加せず、イオン交換水を適量調整した以外は実施例52と同様の製法で白色粉末を得た。

上記実施例の複合粉末を配合した各種化粧料を20名の女性パネラーに塗布し、肌の凹凸(素肌の毛穴や小じわ等)及び色彩的な欠点(くすみやしみ・そばかす、赤味、目の回りのくま等)を補正する効果、透明感、仕上りの自然さ、及び経時でのテカリ感について下記基準に基づき実用特性評価を行った。

### 実用特性評価基準

- ◎ 17名以上が良いと回答
- 12名～16名が良いと回答
- △ 9名～11名が良いと回答
- × 5名～8名が良いと回答
- ×× 4名以下が良いと回答

化粧料の処方と評価結果を以下に示す。

[表16]

### パウダーファンデーション

	実施例68	比較例21	比較例22
セリサイト	17	17	17
合成マイカ	10	10	10
タルク	残余	残余	残余
赤色干渉系複合粉末（実施例52）	8	—	—
複合粉末（比較例20）	—	8	—

赤色干渉系雲母チタン	—	—	8
酸化チタン	1 0	1 0	1 0
ベンガラ	0. 8	0. 8	0. 8
黄酸化鉄	2	2	2
黒酸化鉄	0. 1	0. 1	0. 1
亜鉛華	2	2	2
シリコーン弹性粉末	2	2	2
ジメチルポリシロキサン	3	3	3
流動パラフィン	5	5	5
ワセリン	5	5	5
ソルビタンセスキイソステアレート	1	1	1
パラベン	適量	適量	適量
酸化防止剤	適量	適量	適量
香料	適量	適量	適量
肌の凹凸の補正効果	◎	○	×
肌のくすみの補正効果	◎	△	○
仕上りの透明感	◎	△	△
仕上りの自然さ	○	△	×
経時でのテカリ感	◎	△	××

表16から明らかなように、実施例52の複合粉末を配合した実施例68のファンデーションは、肌の凹凸や色彩的な欠点を補正すると共に透明感のある自然な仕上りを与えるものであった。さらに、皮脂による経時でのテカリ感が抑えられていた。

これに対し、比較例20の複合粉末を配合した比較例21のファンデーションでは、肌の凹凸や色彩的な欠点が補正されず、さらに透明感のある自然な仕上りが得られなかつた。さらに、時間がたつとテカリ感が生じてしまった。また、干渉系雲母チタンを配合した比較例22のファンデーションでは、色彩的な欠点は補正されているものの、肌の凹凸が目立ち、チカチカ感があり透明感のある自然な仕上りが得られなかつた。さらに、時間がたつとテカリ感が生じてしまった。

[表 17]

## パウダーファンデーション（水使用も可能な夏用粉末固型ファンデーション）

	実施例 6.9	比較例 2.3	比較例 2.4
シリコーン処理セリサイト	1.8	1.8	1.8
シリコーン処理マイカ	残余	残余	残余
シリコーン処理タルク	1.5	1.5	1.5
シリコーン処理	8	—	—
黄色干渉系複合粉末（実施例 5.3）			
シリコーン処理複合粉末 (比較例 2.0)	—	8	—
シリコーン処理	—	—	8
黄色干渉系雲母チタン			
シリコーン処理酸化チタン	8	8	8
ステアリン酸アルミ処理	6	6	6
微粒子酸化チタン			
シリコーン処理ベンガラ	1.2	1.2	1.2
シリコーン処理黄酸化鉄	2.5	2.5	2.5
シリコーン処理黒酸化鉄	0.9	0.9	0.9
ポリウレタン粉末	2	2	2
パラベン	適量	適量	適量
ジメチルポリシロキサン	4	4	4
メチルフェニルポリシロキサン	3	3	3
オクチルメトキシシナメート	3	3	3
ポリエーテル変性シリコーン	2	2	2
酸化防止剤	適量	適量	適量
香料	適量	適量	適量
肌の凹凸の補正効果	○	×	××
肌のしみ、そばかすの補正効果	◎	△	△

仕上りの透明感	◎	△	×
仕上りの自然さ	○	△	×
経時でのテカリ感	◎	×	××

表17から明らかなように、実施例53の複合粉末を配合した実施例69のファンデーションは、肌の凹凸や色彩的な欠点を補正すると共に透明感のある自然な仕上りを与えるものであった。さらに、皮脂による経時でのテカリ感が抑えられていた。

これに対し、比較例20の複合粉末を配合した比較例23のファンデーションでは、肌の凹凸が補正されず、さらに透明感及び自然な仕上りについても十分な結果が得られなかつた。さらに、時間がたつとテカリ感が生じてしまった。また、干渉系雲母チタンを配合した比較例24のファンデーションでは、肌の凹凸が目立つてチカチカ感があり、透明感のある自然な仕上りが得られなかつた。さらに、時間がたつとテカリ感が生じてしまった。

[表18]

フェースパウダー（白粉）

	実施例70	実施例71	比較例25
タルク	残余	残余	残余
マイカ	20	20	20
板状酸化亜鉛	5	5	5
赤色干渉系複合粉末（実施例52）	4	—	—
赤色干渉系複合粉末（実施例56）	—	4	—
赤色干渉系雲母チタン	—	—	4
微粒子酸化チタン	3	3	3
球状シリコーン粉末	3	3	3
ワセリン	1	1	1
スクワラン	3	3	3
エステル油	1	1	1
パラベン	適量	適量	適量

酸化防止剤	適量	適量	適量
香料	適量	適量	適量
肌の凹凸の補正効果	○	○	×
肌のくすみの補正効果	○	◎	△
仕上りの透明感	○	○	△
仕上りの自然さ	○	◎	×
経時でのテカリ感	◎	○	×

表18から明らかなように、実施例52、56の複合粉末を配合した実施例70、71のフェースパウダーは、肌の凹凸や色彩的な欠点を補正すると共に透明感のある自然な仕上りを与えるものであった。さらに、使用感触においてもなめらかな軽い感触を有していた。さらに、皮脂による経時でのテカリ感が抑えられていた。

これに対し、赤色干渉系雲母チタンを配合した比較例25のフェースパウダーでは、肌の凹凸が目立ってチカチカ感があり、透明感のある自然な仕上りが得られなかつた。さらに、時間がたつとテカリ感が生じてしまった。

[表19]

パウダーファンデーション（水使用も可能な夏用粉末固型ファンデーション）

	実施例72	実施例73	比較例26
シリコーン処理マイカ	25	25	25
シリコーン処理セリサイト	17	17	17
シリコーン処理タルク	残余	残余	残余
シリコーン処理	12	—	—
赤色干渉系複合粉末（実施例62）			
シリコーン処理	—	12	—
赤色干渉系複合粉末（実施例52）			
シリコーン処理	—	—	12
赤色干渉系雲母チタン			
シリコーン処理酸化チタン	10	10	10

球状 PMMA 粉末	4	4	4
パラベン	適量	適量	適量
ジメチルポリシロキサン	4	4	4
メチルフェニルポリシロキサン	1	1	1
ワセリン	3	3	3
オクチルメトキシシナメート	3	3	3
ソルビタンジイソステアレート	1	1	1
抗酸化剤	適量	適量	適量
香料	適量	適量	適量
肌の凹凸の補正効果	◎	○	××
肌のくすみの補正効果	◎	○	△
仕上りの透明感	◎	○	×
仕上りの自然さ	○	○	×
経時でのテカリ感	○	○	××

表19から明らかなように、実施例52、62の複合粉末を配合した実施例72、73のファンデーションは、肌の凹凸や色彩的な欠点を補正すると共に透明感のある自然な仕上りを与えるものであった。さらに、使用感触においてもなめらかな軽い感触を有していた。さらに、皮脂による経時でのテカリ感が抑えられていた。

これに対し、干渉系雲母チタンを配合した比較例26のファンデーションでは、肌の凹凸が目立ってチカチカ感があり、透明感のある自然な仕上りが得られなかった。さらに、時間がたつとテカリ感が生じてしまった。

以下、実施を行った他の処方を示す。

[表20]

O/W型乳化クリームファンデーション

実施例74

タルク	8
セリサイト	7

赤色干渉系複合粉末（実施例 5 5）	6
酸化チタン	1 0
ベンガラ	0. 3
黄酸化鉄	1. 2
黒酸化鉄	0. 6
球状ポリエチレン粉末	6
スクワラン	1 0
オリーブ油	1 0
ステアリン酸	2
グリセリルモノステアレート	2
P O E (4 0) モノステアリン酸ソルビタン	2
グリセリン	5
トリエタノールアミン	0. 8
p H調整剤	適量
防腐剤	適量
イオン交換水	残余

## 〔表 2 1〕

ルースパウダー（粉末状白粉）実施例 7 5

タルク	残余
合成マイカ	6
板状アルミナ	6
赤色干渉系複合粉末（実施例 5 5）	2 0
球状ナイロン粉末	4
スクワラン	3
パラベン	適量
香料	適量

[表 22]

パウダーファンデーション実施例 76

セリサイト	1 7
合成マイカ	1 0
タルク	残余
赤色干渉系複合粉末（実施例 58）	6
酸化チタン	1 0
ベンガラ	0. 8
黄酸化鉄	2
黒酸化鉄	0. 1
亜鉛華	2
シリコーン弹性粉末	2
ジメチルポリシロキサン	3
流動パラフィン	5
ワセリン	5
ソルビタンセスキイソステアレート	1
パラベン	適量
酸化防止剤	適量
香料	適量

表 20～22 の化粧料はいずれも十分に肌の凹凸や色彩的な欠点を補正すると共に透明感のある自然な仕上りを与えるものであった。さらに、皮脂による経時でのテカリ感が十分に抑えられていた。

次に、以下の製法で得た複合粉末について、光学特性（チカチカ感）及び皮脂固化作用の測定評価を行った。

実施例 77～79

容量 1 0 0 0 m l の丸底セパラブルフラスコに、基板として用いる粒子径約 1 2  $\mu$

mの赤色干渉系雲母チタン50gを測り、イオン交換水400mlを加えて攪拌混合した。別途、種粒子として使用する粒子径約0.3μmの黄酸化鉄粒子（雲母チタンに対して1質量%（実施例77）、3質量%（実施例78）、5質量%（実施例79））を100mlの水溶液中で超音波分散し調整した後、前記雲母チタンのスラリー分散液に添加、攪拌混合した。雲母チタンのスラリー分散液の液温を60°Cとした後、基板に対する酸化亜鉛付着率が30%（実施例77）、50%（実施例78）、100%（実施例79）となるように塩化亜鉛水溶液と水酸化ナトリウム水溶液を別々に添加した。滴下と同時に白色の酸化亜鉛が生成・析出し、30分反応を行った。

反応溶液を室温まで冷却して、得られた固体生成物を沈降させた後濾過水洗をして塩を除去し、150°Cで12時間乾燥した。乾燥後、粉碎、ふるい処理を施し実施例77～79の赤色干渉系白色粉末を得た。

#### 比較例27

また、種粒子を添加せず、基板に対する酸化亜鉛付着率が15%となるようにした以外は上記と同様の製法で比較例27の白色粉末を得た。

#### チカチカ感の測定評価

実施例77～79及び比較例27の複合粉末について、顕微光沢計でSE値の測定を行い粉末のチカチカ感を評価した。その結果を図27に示す。

図27から明らかなように、種粒子を共存させて製造した実施例77～79の粉末では、種粒子を共存させないで製造した比較例27の粉末に比してチカチカ感が低減されていることがわかる。

#### 皮脂固化作用の測定評価

実施例77～79、比較例27の複合粉末、さらに複合化処理を施さない赤色干渉系雲母チタン（チミロンスーパー・レッド）と亜鉛華（AZO-B-S）について、レオメーターで硬度の測定を行い粉末の皮脂固化作用を評価した。その結果を図28に示す。

図28から明らかなように、実施例77～79の粉末では、比較例27の粉末及び

干涉系雲母チタンと異なり経時と共に皮脂を固化することがわかる。また、亜鉛華と比べても経時と共に優れた皮脂固化作用を発揮し、実施例77～79の粉末は経時の皮脂固化作用に特に優れていることがわかる。したがって、これらの粉末をメークアップ化粧料に配合すれば、経時の皮脂の分泌によるテカリ感や化粧くずれを効果的に抑え、仕上がりを持続させることができる。

## 請求の範囲

### 1. 薄片状基板粉末と、

該基板粉末の表面に突起状に付着した硫酸バリウム粒子又は酸化亜鉛粒子と、を含むことを特徴とする複合粉末。

2. 請求項1記載の粉末において、前記基板粉末は干渉色を発現することを特徴とする複合粉末。

3. 請求項2記載の粉末において、前記基板粉末は雲母チタンであることを特徴とする複合粉末。

4. 請求項3記載の粉末において、前記基板粉末の表面に付着した硫酸バリウム粒子又は酸化亜鉛粒子は、略均一な粒子径を有することを特徴とする複合粉末。

5. 請求項4記載の粉末において、前記硫酸バリウム粒子又は酸化亜鉛粒子は、その粒子間隔が略均一であるように前記基板粉末の表面に付着していることを特徴とする複合粉末。

6. 請求項1記載の粉末において、硫酸バリウム粒子又は酸化亜鉛粒子の付着率が前記基板に対して15～100質量%であることを特徴とする複合粉末。

7. 請求項1記載の粉末において、前記基板粉末の表面に付着した粒子が硫酸バリウム粒子であることを特徴とする複合粉末。

8. 請求項7記載の粉末において、硫酸バリウム粒子の被覆率が前記基板粉末表面積に対して10～70%であることを特徴とする複合粉末。

9. 請求項7記載の粉末において、前記硫酸バリウム粒子は薄片状であり、且つ該薄片の周縁部を接点として前記基板粉末の表面に付着し、前記基板粉末の表面に対して、角度を有するように付着したことを特徴とする複合粉末。

10. 請求項9記載の粉末において、前記硫酸バリウム粒子は略四角形状の薄片であり、且つ該薄片の周縁部を接点として前記基板粉末の表面に付着し、前記基板粉末の表面に対して角度を有するように付着したことを特徴とする複合粉末。

11. 請求項7記載の粉末において、前記硫酸バリウム粒子は球状であり、該粒子の数平均粒子径が0.5～5.0 $\mu\text{m}$ であることを特徴する複合粉末。

12. 請求項1記載の粉末において、前記基板粉末の表面に付着した粒子が酸化亜鉛粒子であることを特徴とする複合粉末。

13. 請求項12記載の粉末において、酸化亜鉛粒子の被覆率が前記基板粉末表面積に対して40～90%であることを特徴とする複合粉末。

14. 請求項12記載の粉末において、前記酸化亜鉛粒子は細長い針状であることを特徴とする複合粉末。

15. 請求項1～14のいずれかに記載の複合粉末を配合したことを特徴とする化粧料。

16. 薄片状基板粉末のスラリー溶液に種粒子を共存させ、該溶液にバリウムイオン溶液と硫酸イオン溶液を添加して反応させることにより、前記種粒子を核として硫酸バリウムを結晶成長させ、生成した硫酸バリウム粒子を前記基板粉末の表面に付着させることを特徴とする硫酸バリウム粒子付着複合粉末の製造方法。

17. 薄片状基板粉末のスラリー溶液に種粒子を共存させ、該溶液に亜鉛イオン溶液とアルカリ水溶液を添加して反応させることにより、前記種粒子を核として酸化亜鉛を結晶成長させ、生成した酸化亜鉛粒子を前記基板粉末の表面に付着させることを特徴とする酸化亜鉛付着複合粉末の製造方法。

18. 請求項16又は17に記載の粉末の製造方法において、種粒子の添加量が基板粉末に対して、0.1～1.5質量%であることを特徴とする複合粉末の製造方法。

19. 請求項16又は17に記載の粉末の製造方法において、スラリー溶液中のpHが常に7～9の範囲となるように調整した状態で反応を行うことを特徴とする複合粉末の製造方法。

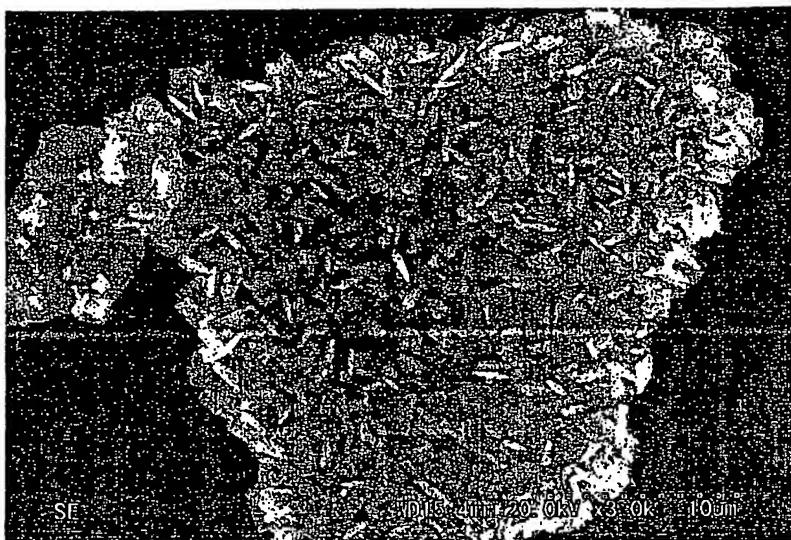
20. 請求項16に記載の硫酸バリウム粒子付着複合粉末の製造方法において、スラリー溶液中に錯形成剤の1種又は2種以上を共存させた状態で反応を行うことを特徴とする複合粉末の製造方法。

21. 請求項20に記載の硫酸バリウム粒子付着複合粉末の製造方法において、錯形成剤の添加量がバリウムイオンに対して0.4～10.0当量であることを特徴とする複合粉末の製造方法。

図 1

## 実施例 1

(A)



(B)



図 2

実施例 5

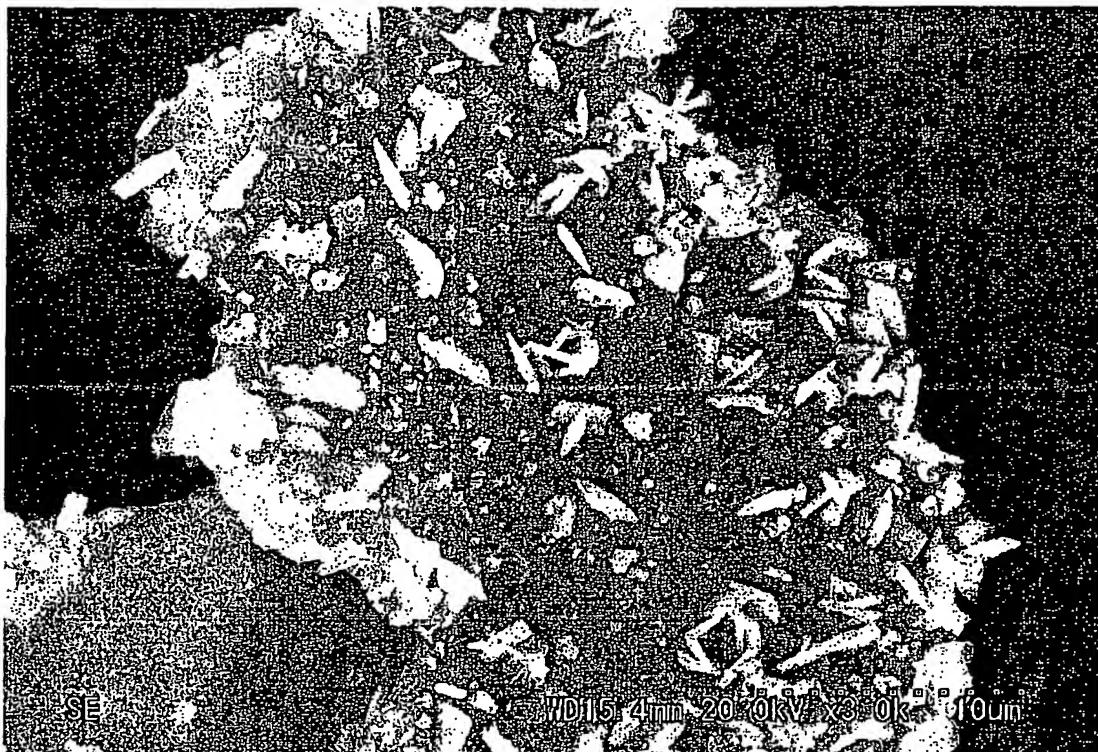


図 3

実施例 7

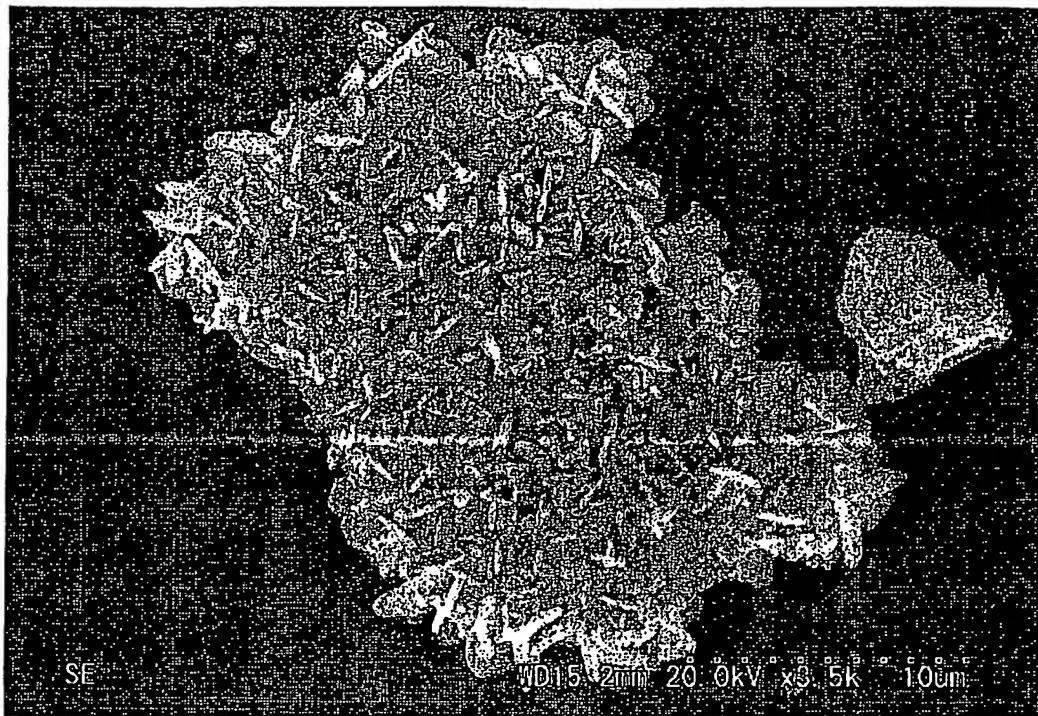


図 4

実施例 8



図 5

実施例 9

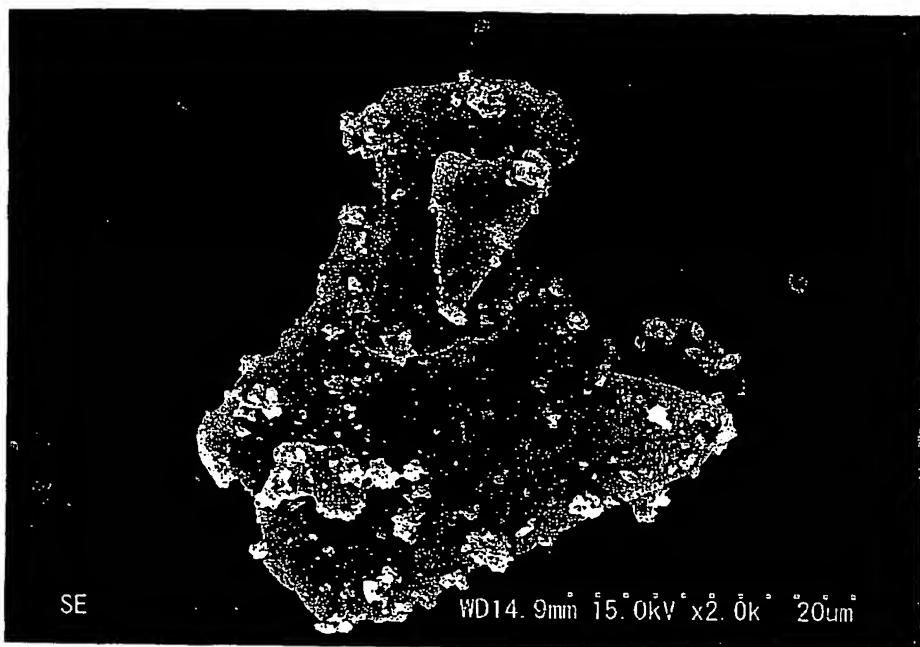


図 6

実施例 10

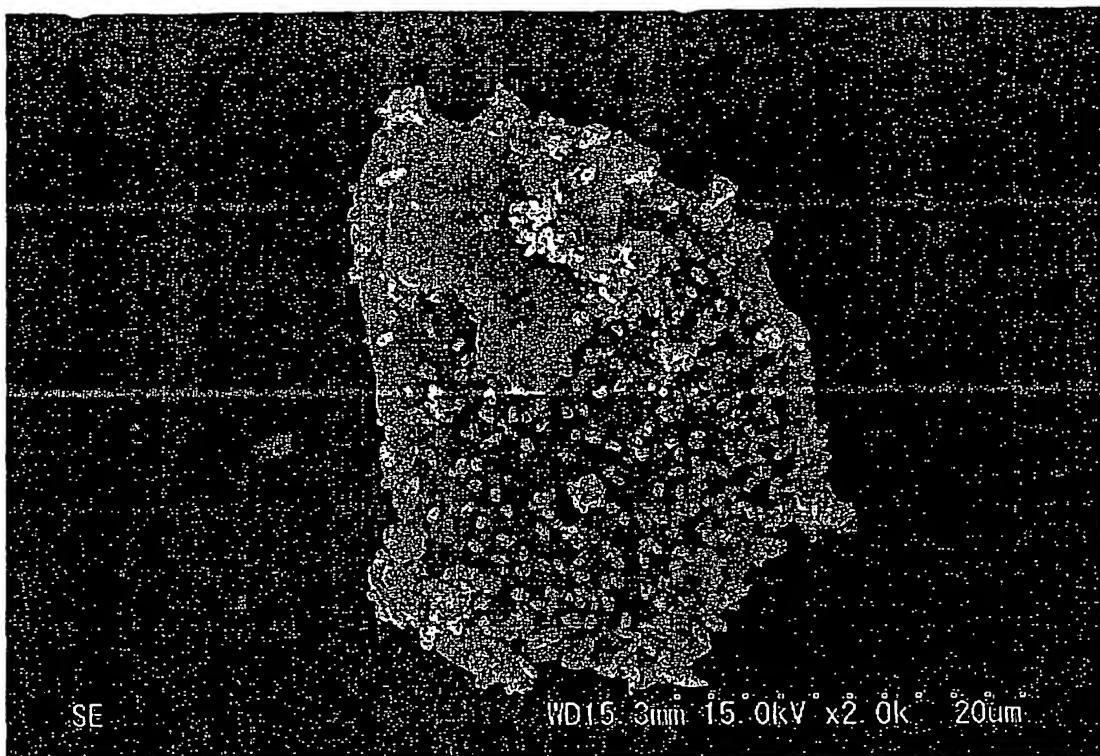


図 7

## 実施例 11

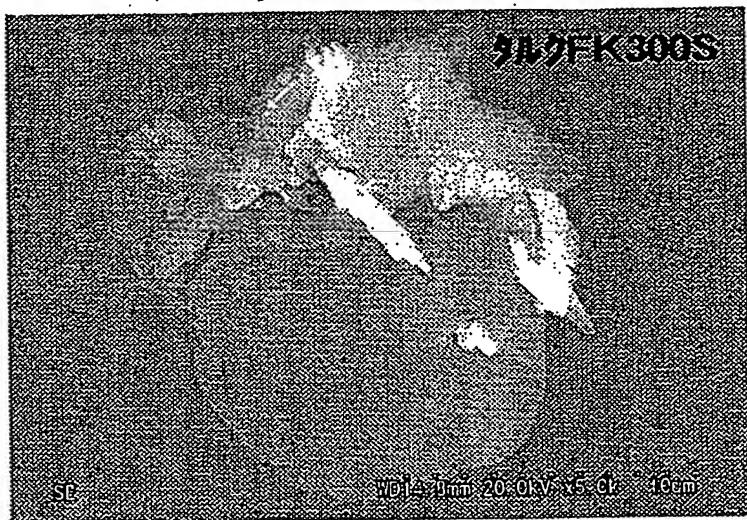


図 8

## 実施例 12

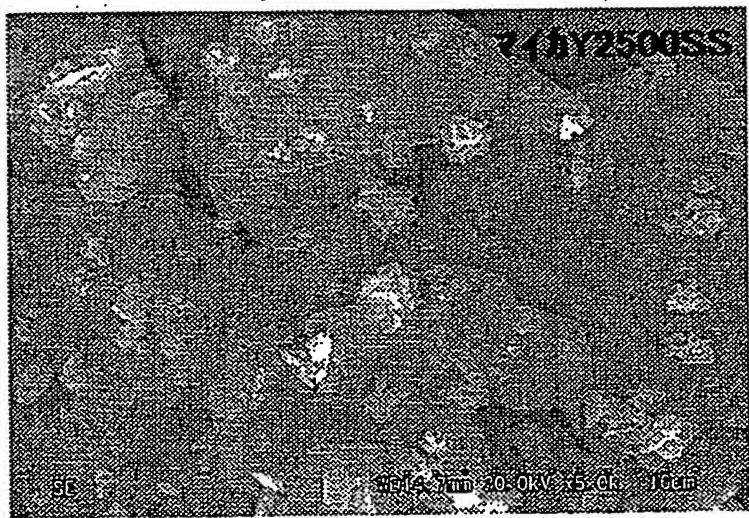


図 9

### 実施例 13



図 10

実施例 17

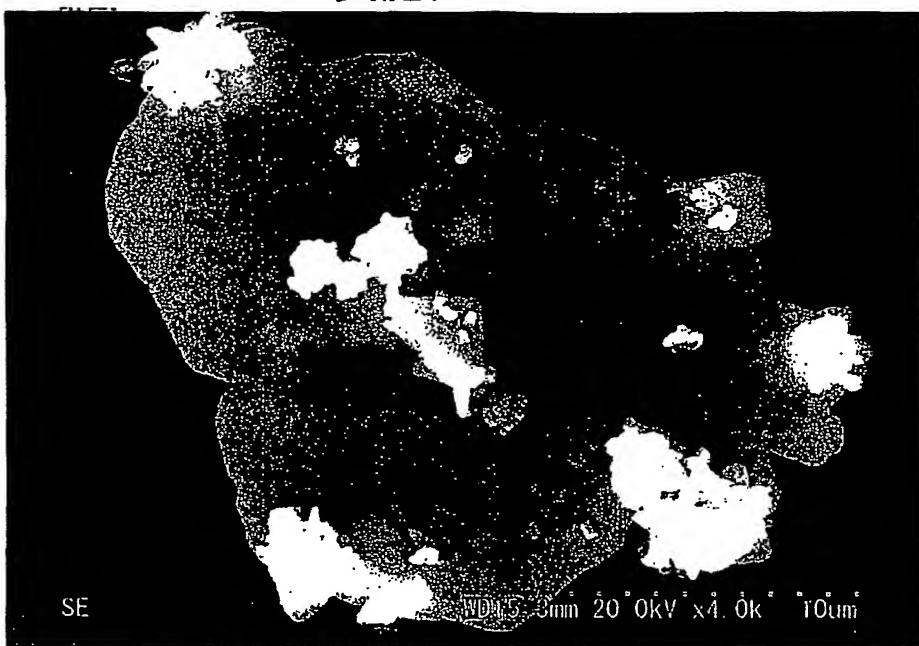


図 1 1

実施例 18

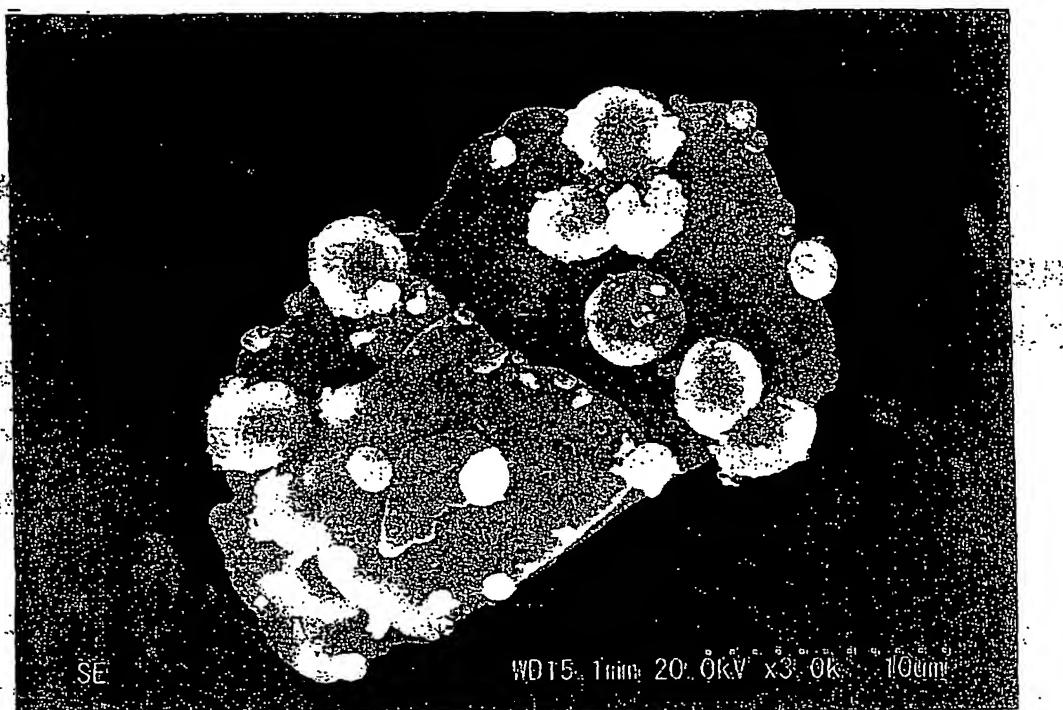


図 1 2

実施例 19

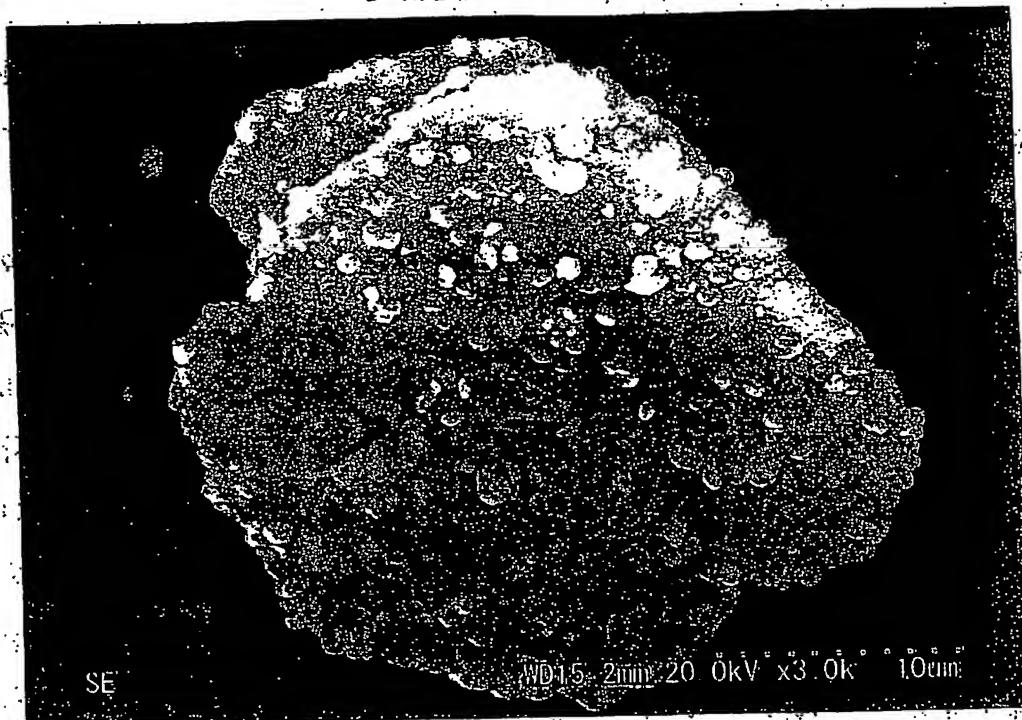


図 1 3

実施例20

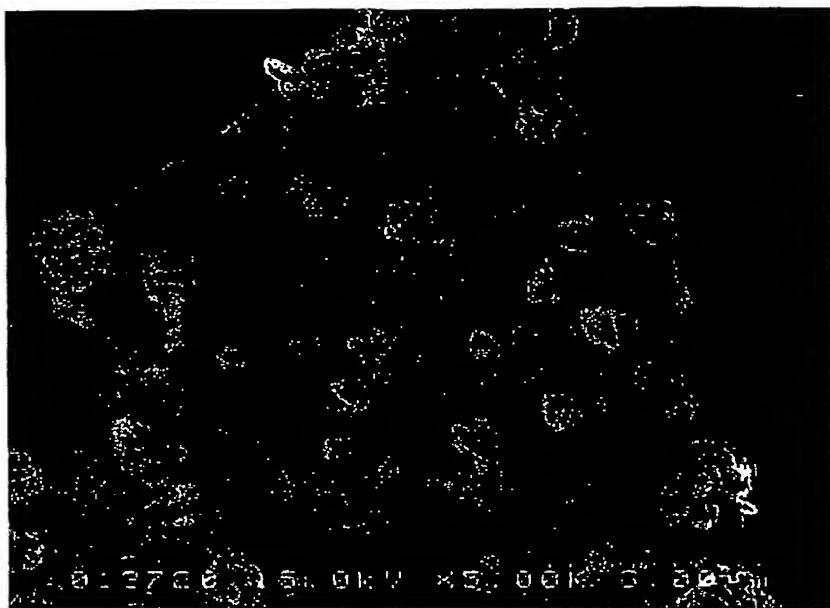


図 1 4

実施例21

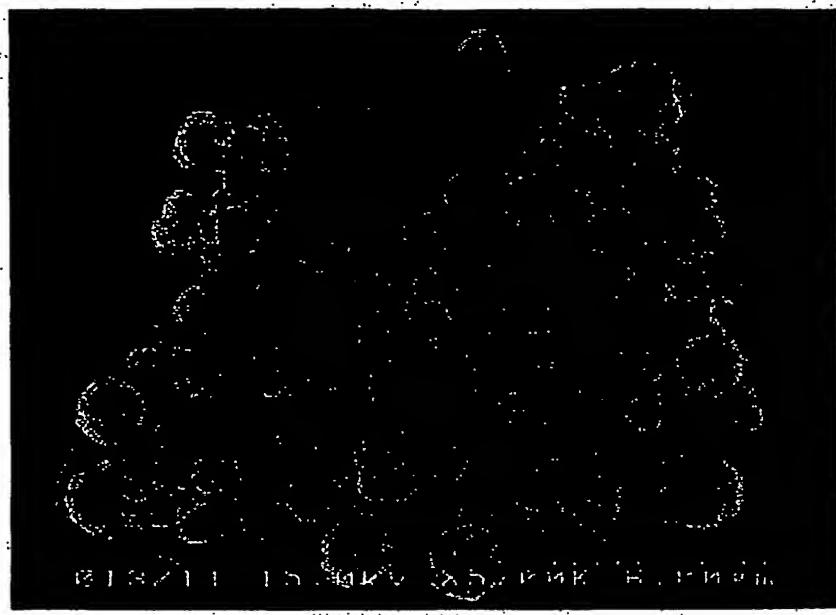


図 1 5

実施例22

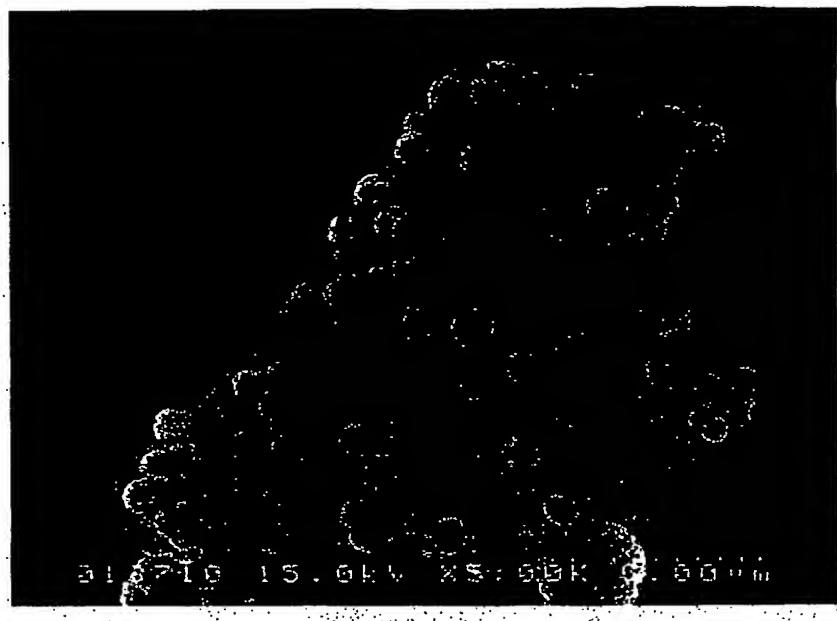


図 1 6

## 実施例 52

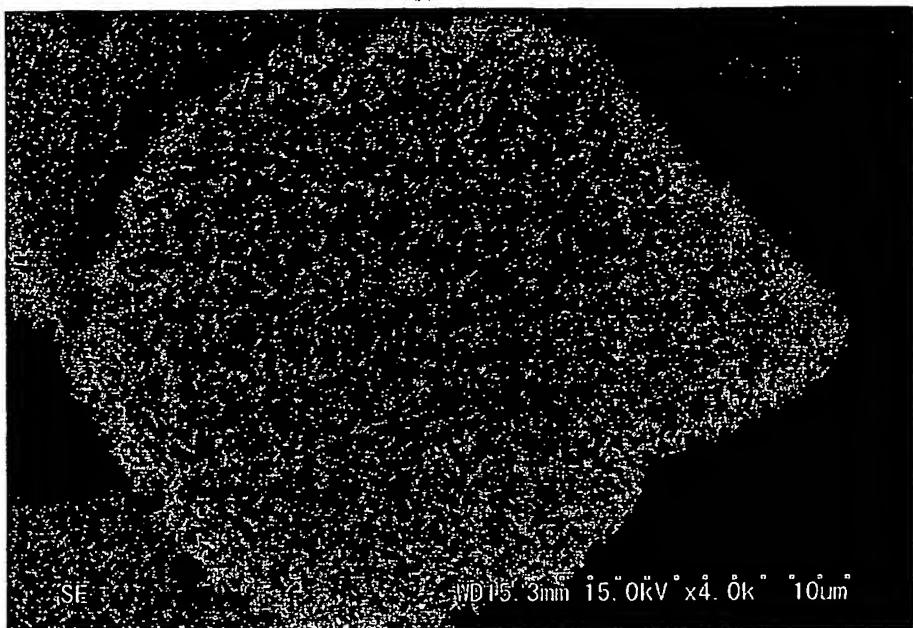


図 1 7

## 実施例 53

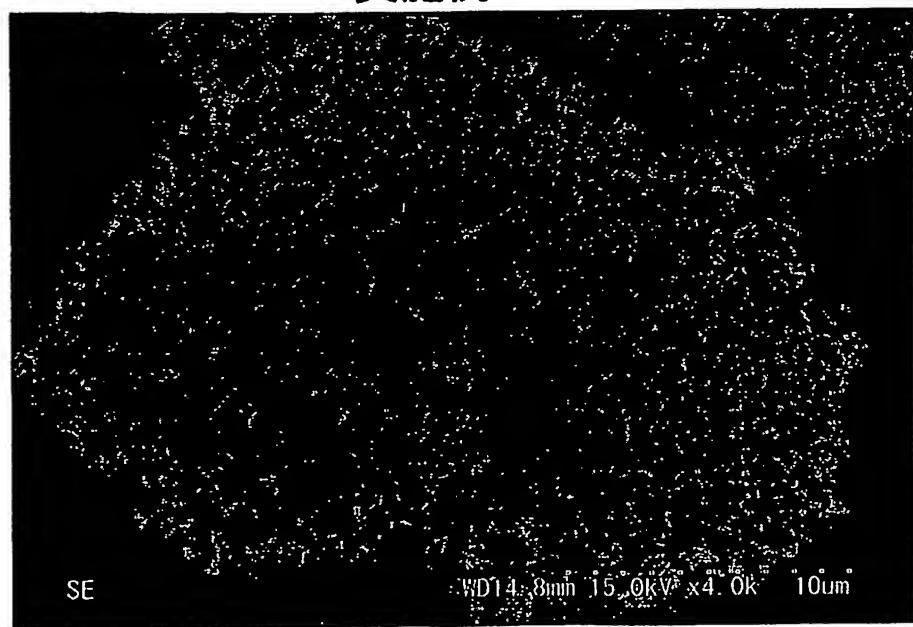


図 1 8

実施例 54

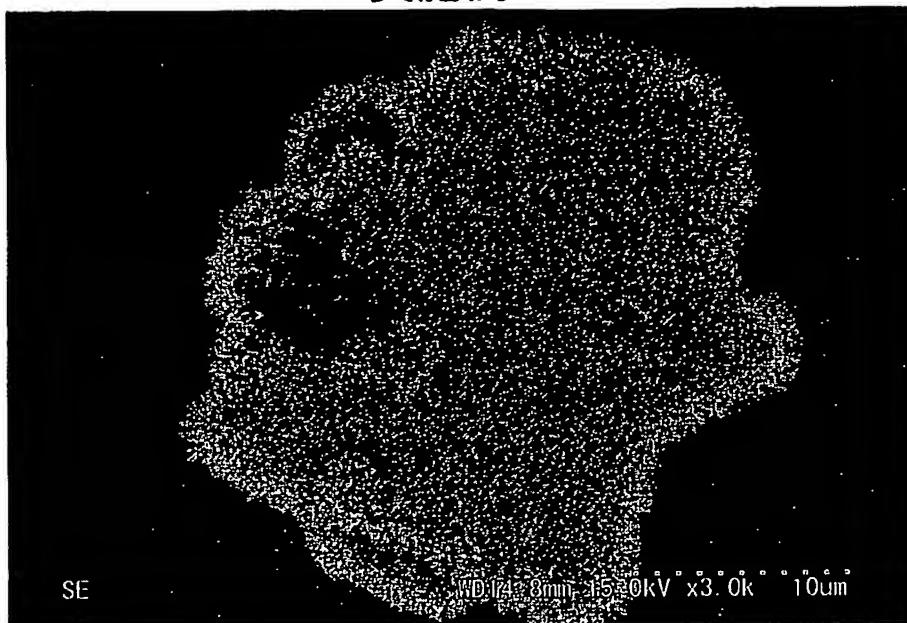


図 19

実施例 55

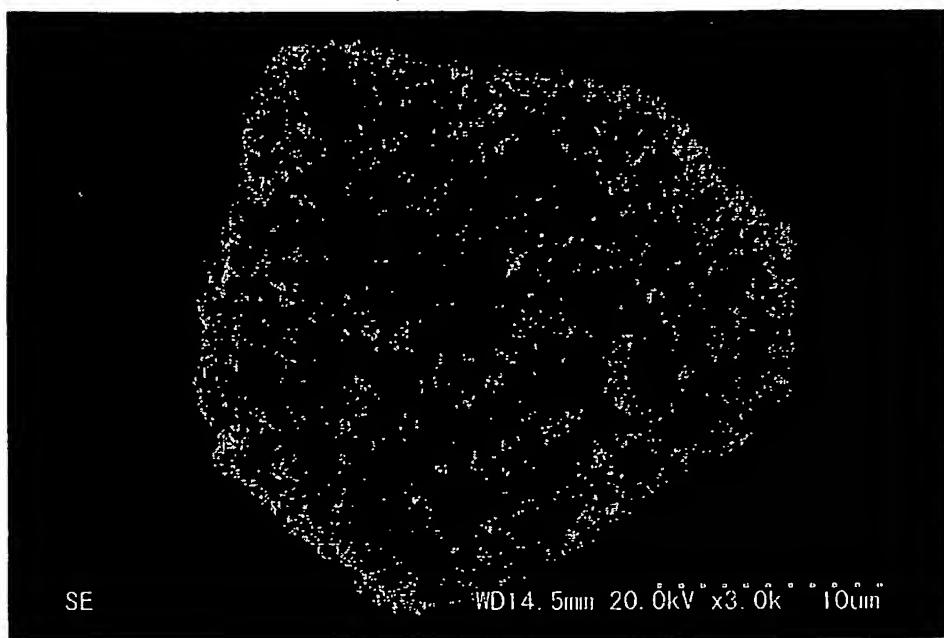


図 20

実施例 56

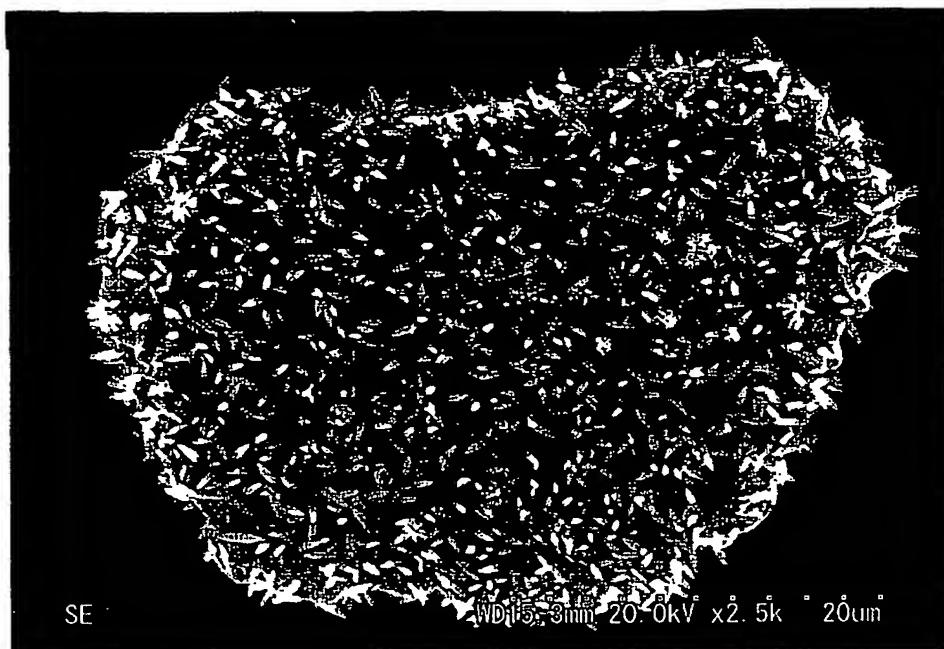


図 2 1

実施例 60

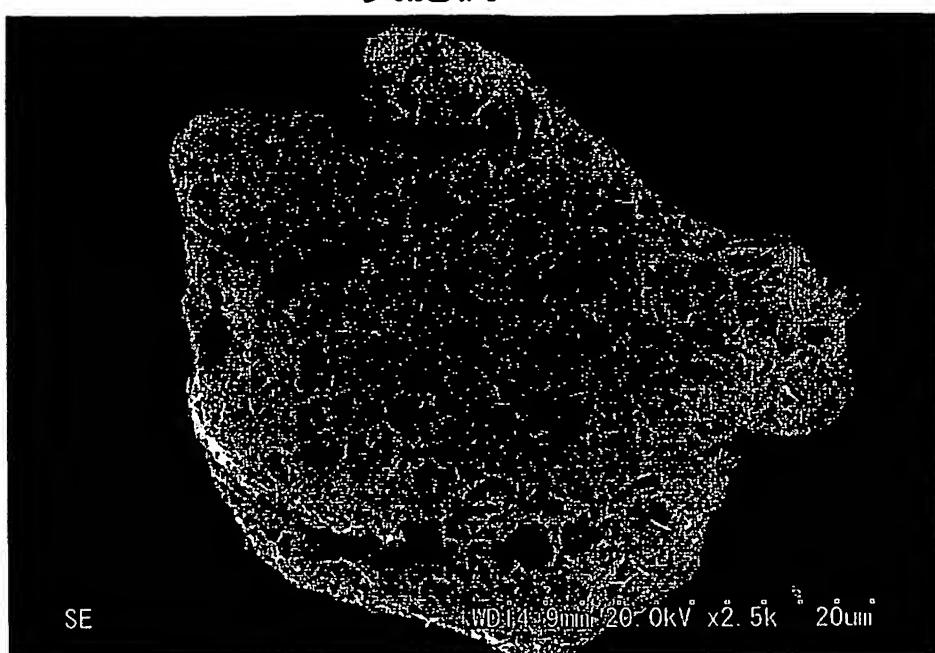


図 2 2

実施例 61

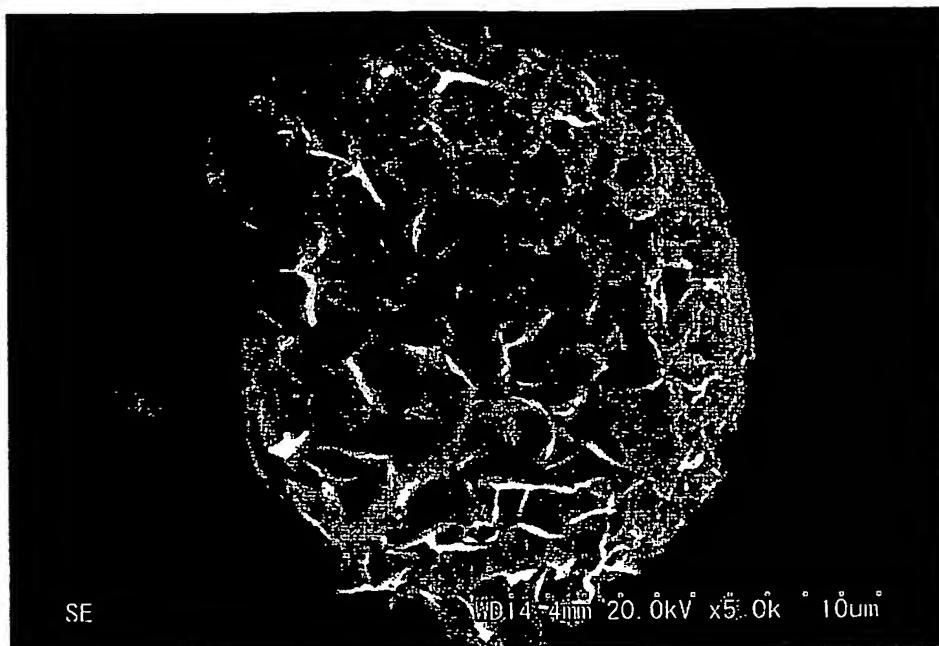


図 2 3

実施例 62

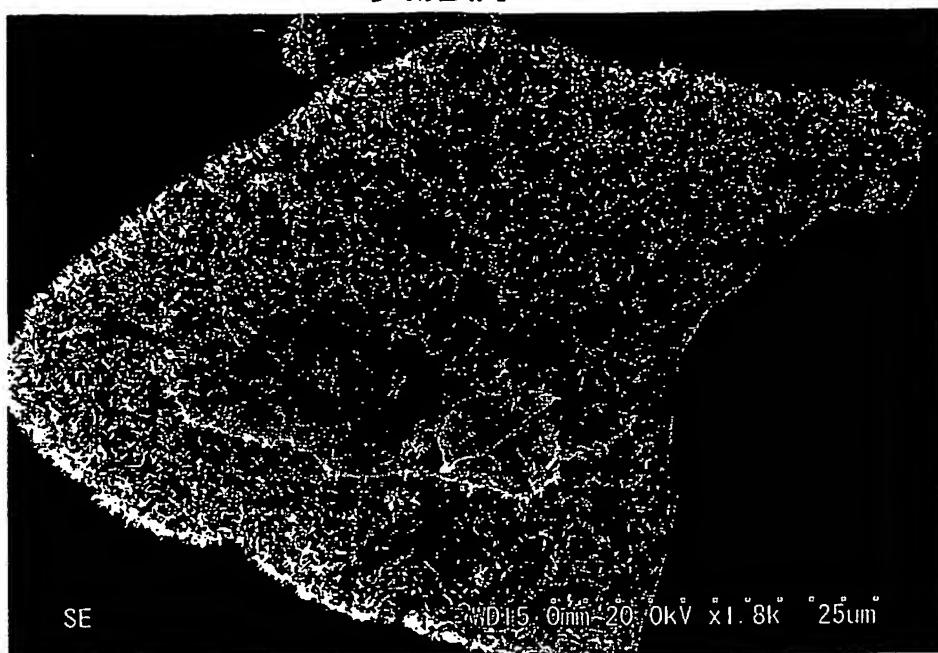


図 24

実施例 65

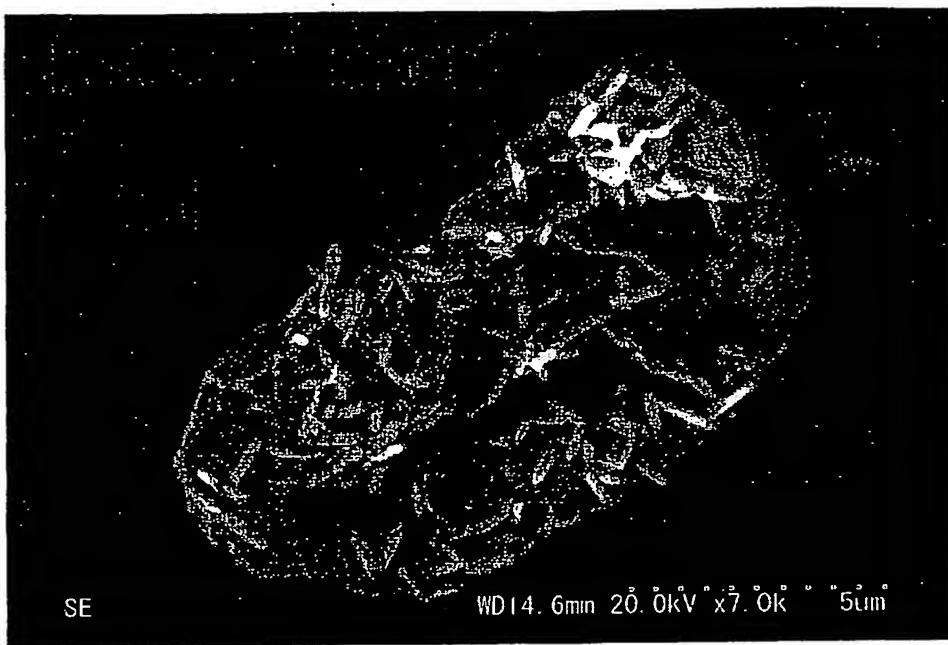


図 2 5

実施例 66

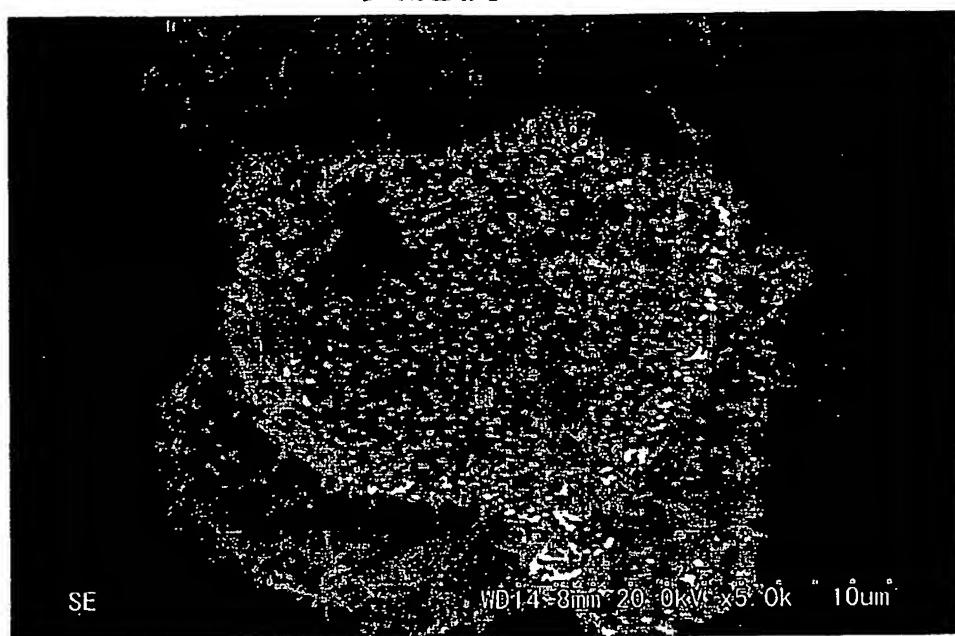


図 26

実施例 67

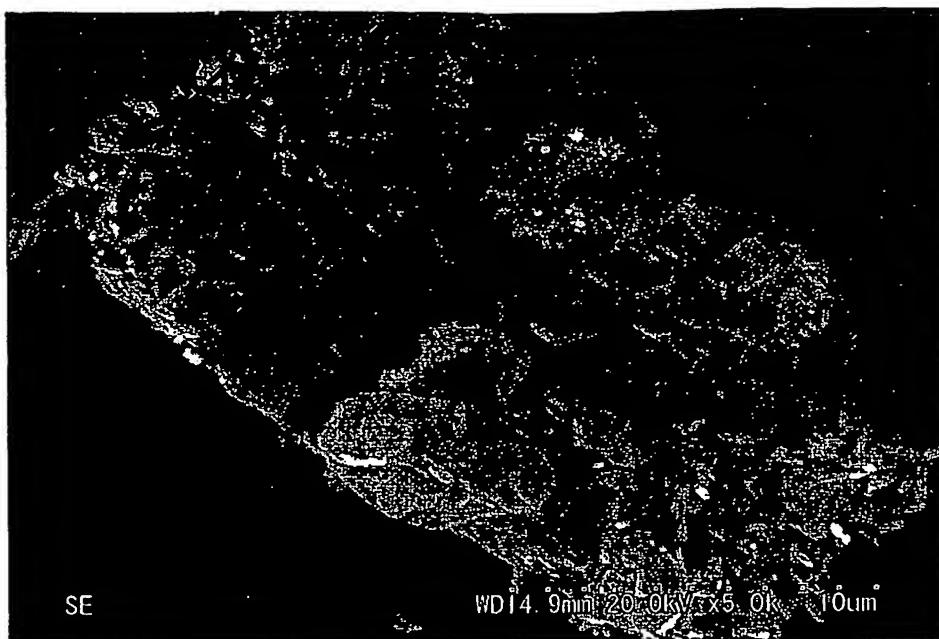


図 2 7

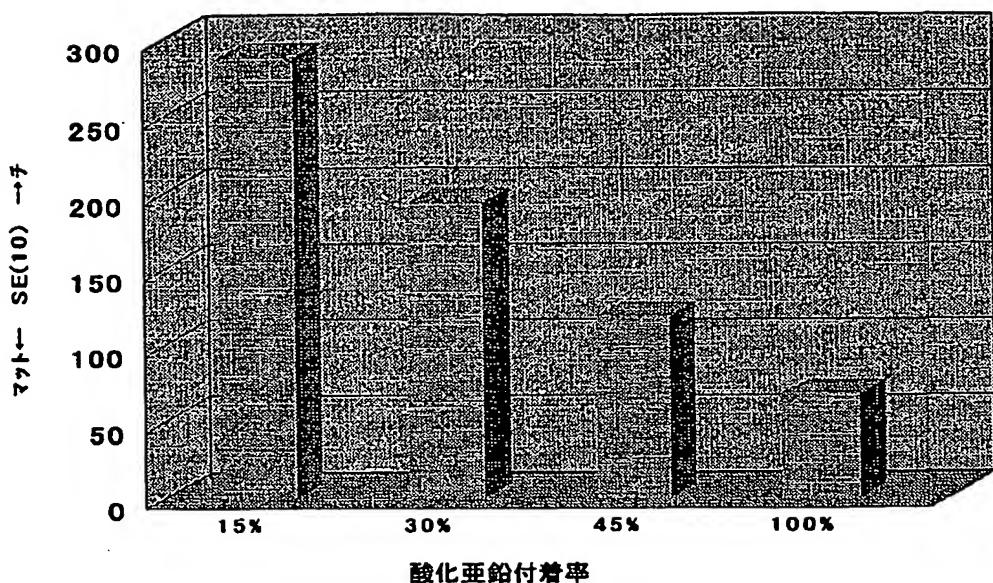


図 2 8

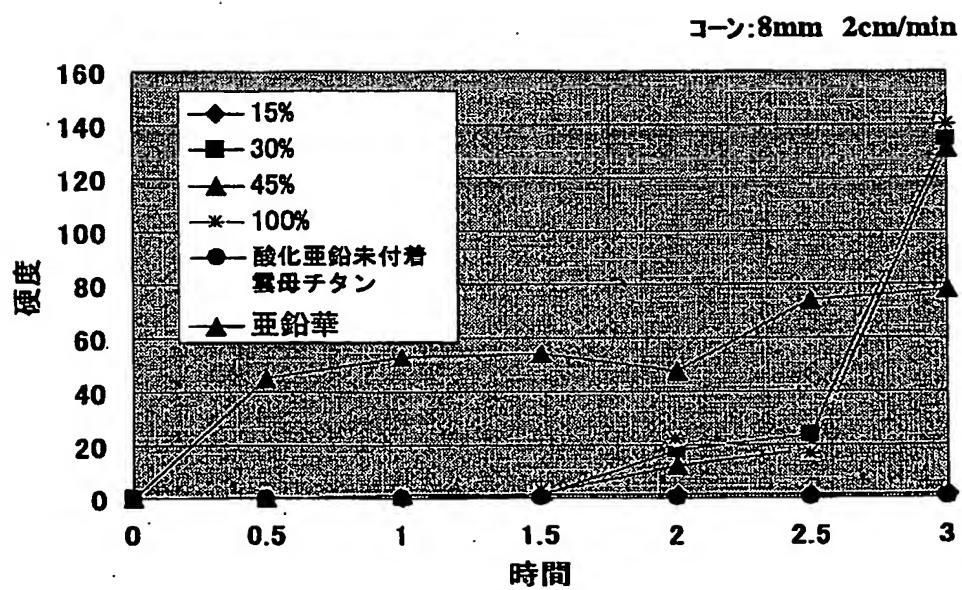
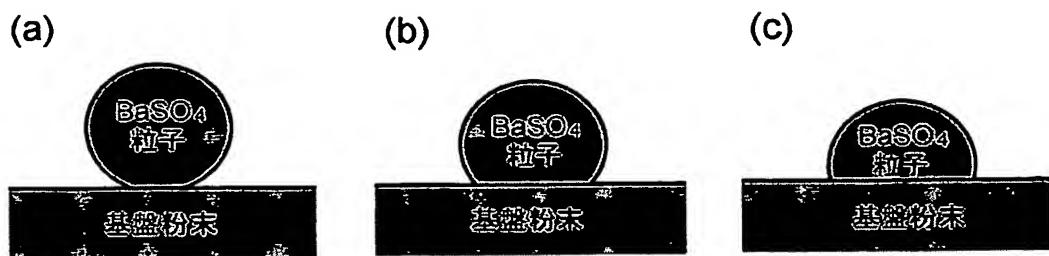


図 2 9



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP03/02712

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
Int.Cl<sup>7</sup> A61K7/02, 7/00, 7/48, C09C3/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> A61K7/00-50, C09C3/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	EP 565043 A1 (MERCK PATENT GMBH), 13 October, 1993 (13.10.93), Full text & JP 5-287212 A & FI 9301607 A & US 5380360 A & TW 274561 A & DE 69322304 E	1-11 12-21
X A	EP 256417 A (MERCK PATENT GMBH), 24 February, 1998 (24.02.98), Particularly, Claims & JP 63-46265 A & US 4956019 A	1-6, 12-15 7-11, 16-21
X A	WO 96/30448 A1 (PROCTER & GAMBLE CO.), 03 October, 1996 (03.10.96), Particularly, Claims & JP 8-268839 A & AU 9654239 A	1-6, 12, 13, 15 7-11, 14, 16-21

Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

- \* Special categories of cited documents:  
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
20 June, 2003 (20.06.03)

Date of mailing of the international search report  
08 July, 2003 (08.07.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））  
Int. Cl' A61K7/02, 7/00, 7/48, C09C3/06

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））  
Int. Cl' A61K7/00-50, C09C3/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	EP 565043 A1 (MERCK PATENT GMBH) 1993.10.13 文献全体 &JP 5-287212 A &FI 9301607 A &US 5380360 A &TW 274561 A &DE 69322304 E	1-11 12-21
X A	EP 256417 A (MERCK PATENT GMBH) 1998.02.24 特に特許請求の範囲参照 &JP 63-46265 A &US 4956019 A	1-6, 12-15 7-11, 16-21

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

20. 06. 03

国際調査報告の発送日

08.07.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

森井 裕美



4C 9737

電話番号 03-3581-1101 内線 3402

C(続き) 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
X	WO 96/30448 A1 (PROCTER & GAMBLE CO.)	1-6, 12, 13, 15
A	1996. 10. 03 特に特許請求の範囲参照 &JP 8-268839 A &AU 9654239 A	7-11, 14, 16-21

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.